



CONTAMINANTES EMERGENTES: ORIGEN Y DESTINO

EMERGING POLLUTANTS: ORIGIN AND DESTINATION

MÁSTER UNIVERSITARIO EN HIDROLOGÍA Y GESTIÓN DE RECURSOS HÍDRICOS

Presentado por:
D. ALEJANDRO MARTÍN ESCOBAR

Dirigido por:
Dr. D. ELOY GARCÍA-CALVO

Alcalá de Henares, a 13 de Mayo de 2019

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	1
1. INTRODUCCIÓN	2
2. OBJETIVOS	4
3. METODOLOGÍA.....	4
4. TIPOS DE CONTAMINANTES EMERGENTES (CEs) Y RUTAS DE INCORPORACIÓN AL MEDIO AMBIENTE.....	5
4.1 Productos farmacéuticos.....	7
4.2 Hormonas esteroideas	9
4.3 Pesticidas y biocidas	10
4.4 Productos de cuidado personal (PCPs).....	11
4.5 Parafinas cloradas	12
4.6 Compuestos “estilos de vida”	13
4.7 Surfactantes.....	13
4.8 Productos para tratamientos de aguas	14
4.9 Aditivos industriales y subproductos	14
4.10 Retardantes de llama	14
4.11 Aditivos alimentarios.....	15
4.12 Drogas ilícitas.....	15
5. TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN.....	16
5.1 Tratamientos físico-químicos	17
5.1.1 Procesos de Oxidación Avanzada (POAs).....	17
5.1.1.1 Ozonización.....	19
5.1.2 Coagulación/Floculación.....	20
5.1.3 Adsorción.....	21
5.2 Tecnologías de membrana	22
5.3 Tratamientos biológicos	23
5.4 Tratamientos combinados.....	25
6. ENFOQUE Y REGLAMENTACIÓN	27
6.1 Unión Europea.....	27
6.2 España	29
6.3 Alemania.....	31
6.4 Francia	32
6.5 Suiza.....	33

6.6 Estados Unidos (EE.UU.).....	34
6.7 Australia	35
7. CONCLUSIONES	37
8. CONCLUSIONS	38
9. BIBLIOGRAFÍA.....	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Publicaciones de las últimas décadas sobre la presencia de CEs en aguas residuales, superficiales y subterráneas.

Figura 2. Focos de los DEs.

Figura 3. Posibles vías de incorporación de los CEs al medio ambiente

Figura 4. Ruta y origen de los compuestos farmacéuticos en las aguas

Figura 5. Posibles rutas que siguen los pesticidas camino de distintos receptores

Figura 6. Clasificación de los POAs

Figura 7. Comparación de la eliminación de BHA mediante la tecnología UV y UV/O₃

Figura 8. Comparación de coagulación/floculación, adsorción con carbón activo y nanofiltración para la eliminación de estrógenos

Figura 9. Sistemas de tratamiento biológicos

Figura 10. Esquema de MBR con membrana sumergida (izquierda) y membrana externa (derecha)

Figura 11. CEs en España

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Concentraciones de PCPs a la entrada y salida de EDARs

Tabla 2. Ejemplos de los distintos CEs explicados

Tabla 3. Porcentaje de eficacia en la eliminación de contaminantes emergentes mediante adsorción

Tabla 4. Resumen de los criterios clave sobre las regulaciones internacionales que consideran los CEs

TABLA DE ABREVIATURAS

CEs: Contaminantes emergentes

DBO₅: Demanda Biológica de Oxígeno

DEs: Disruptores endocrinos

DMA: Directiva Marco del Agua

DQO: Demanda Química de Oxígeno

EDARs: Estaciones depuradoras de aguas residuales

GAC: Adsorción en carbón activo

MBR: biorreactores de membrana

μ/L: microgramo/litro

ng/L: nanogramo/litro

PCPs: Productos de cuidado personal

POAs: Procesos de oxidación avanzada

RESUMEN

La contaminación del agua supone una preocupación medioambiental acerca del riesgo sobre la salud y los ecosistemas dada la importancia que tiene dicho elemento en el desarrollo del medio biótico. En este trabajo se trata un grupo de sustancias que, debido a las bajas concentraciones en las que se encuentran en la naturaleza, han pasado desapercibidas hasta hace aproximadamente 30 años. Estas sustancias se conocen como contaminantes emergentes, y algunos de los más tóxicos son vertidos al medio acuático por el ser humano, como fármacos, pesticidas o productos de cuidado personal entre otros. A lo largo de las últimas décadas se han ido detectando con mayor frecuencia debido a la mejora en la evolución de las tecnologías de tratamiento de aguas, las cuales son más sensibles; algunas de las técnicas más utilizadas son los procesos de oxidación avanzada o los tratamientos biológicos. El uso de estos tratamientos de eliminación requiere unas condiciones de vertido a las aguas superficiales determinadas, por lo que los gobiernos de los distintos países se han visto obligados a elaborar una legislación que trate este tema.

ABSTRACT

Water pollution means an environmental concern about health and ecosystems due to the importance of water in the development of the biotic environment. This report explains a group of substances that has low concentration in nature, and it has been unnoticed until approximately 30 years ago. These substances are known as emerging pollutants, and some of the most toxics are spilt onto the aquatic environment by human beings, like drugs, pesticides or personal care products. Throughout the last decades, they have been detected more frequently due to the improvement in the water treatment techniques, which are more sensitive; some of the most used techniques are advanced oxidation processes or biological treatments. The use of these removal treatments requires certain conditions of discharge to the surface waters, so the governments of the countries have been forced to elaborate legislation that deals with this issue.

1. INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural limitado, cada vez más deteriorado debido al aumento del desarrollo e industrialización provocado por el continuo crecimiento de la población en todo el planeta. A lo largo de la historia, el ser humano ha visto cómo el número de muertes por enfermedades infecciosas transmitidas a través del agua ha ido disminuyendo con el paso de los años. Y es que, gracias al avance tecnológico debido al desarrollo de nuevas técnicas analíticas, se ha podido mejorar la calidad de las aguas superficiales, detectar a tiempo un problema de contaminación y aumentar las ayudas médicas para ofrecer una cura ante posibles casos de intoxicación. Todo esto ocurre si hablamos de países desarrollados, ya que en el caso de aquellos que no lo están, las cifras de fallecidos debido a la contaminación del agua es bastante más elevada. A pesar de ello, la seguridad que caracterizaba a las grandes potencias ha empezado a cuestionarse, sobre todo después del incremento rápido y continuo de la actividad industrial, agrícola y urbana, la cual genera nuevas fuentes de contaminación. La lista de contaminantes que afectan a los seres vivos es muy larga, aunque los que nos interesan en este trabajo y sobre los cuales está haciendo bastante hincapié la comunidad científica en estos últimos años, son los contaminantes emergentes (CEs). Por tanto, puede decirse que estamos ante un importante problema sanitario y ambiental.

El término contaminante emergente puede aplicarse a aquellos compuestos de distinto origen y naturaleza química presentes en las aguas residuales, pero que al encontrarse en el medio en muy bajas concentraciones, no se han tenido en cuenta hasta hace escasos años. El vertido al cauce público de estos contaminantes supone un riesgo para la salud y la sostenibilidad del medio acuático, ya que además de su posible aumento en número y concentración (son productos que la sociedad demanda) algunos de ellos son persistentes, bioacumulables, con actividad farmacológica y solubles en agua, por lo que son capaces de penetrar en todas las etapas del ciclo del agua (Rodríguez *et al.*, 2010).

Con la finalidad de poder eliminar estos contaminantes, se están desarrollando distintos tratamientos de tipo biológico, físico-químico e incluso procesos híbridos, para así diseñar plantas de tratamiento de agua que permitan eliminarlos por completo. Debido a la mejora de estas técnicas de tratamiento, se están detectando con mayor frecuencia, y por este motivo, los científicos se han dado cuenta del problema que conlleva su emplazamiento en

la naturaleza. Según Tejada *et al.*, (2014), los CE presentan altas tasas de transformación y remoción, lo que puede compensar su introducción continua en el ambiente. Dicha introducción puede ser debida a la actividad humana, ya que muchos de estos compuestos son utilizados diariamente por las personas, ya sean fármacos, tintes para el pelo o incluso pesticidas.

La cantidad de estudios sobre CE es cada vez mayor, por lo que los conocimientos acerca de su presencia e impacto sobre el medio ambiente y la salud humana están aumentando, a pesar de que se encuentran aún en fase de desarrollo (Figura 1). Conocer los mecanismos de transporte y diagnosticar las transformaciones de contaminantes en la zona no saturada son factores fundamentales para evaluar los riesgos de alteración de la calidad de las aguas subterráneas.

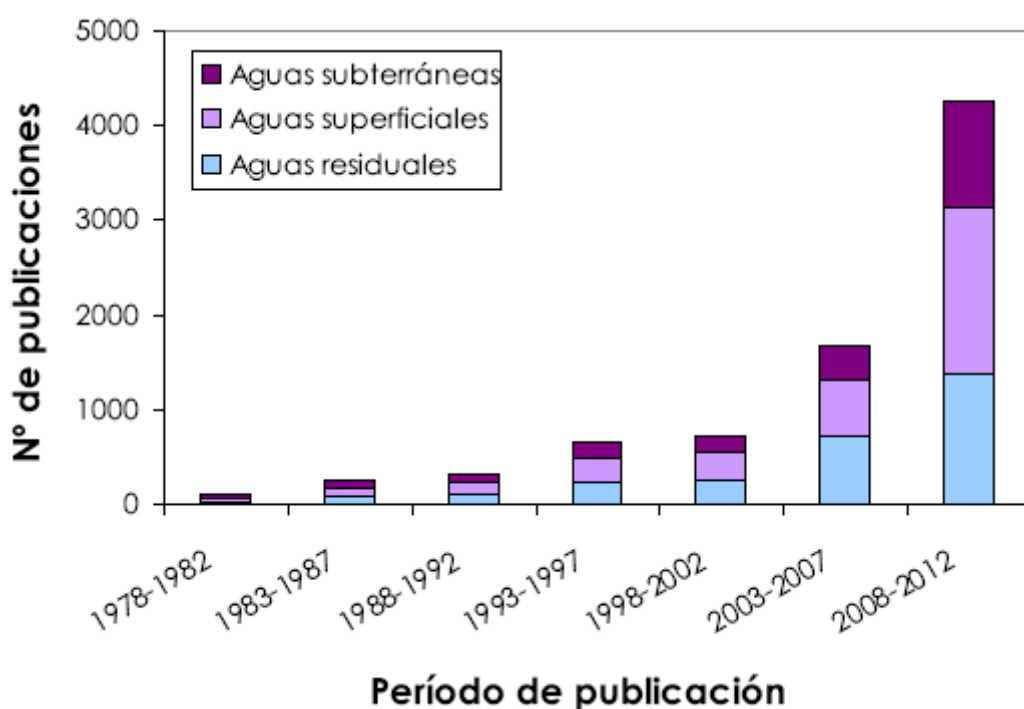


Figura 1: Publicaciones de las últimas décadas sobre la presencia de CE en aguas residuales, superficiales y subterráneas (Modificada de González, 2013).

Una de las principales fuentes de CE son las aguas residuales que no reciben ningún tratamiento, así como los efluentes de plantas tratadoras de aguas, las cuales no están diseñadas para tratar este tipo de sustancias; la gran mayoría se queda en los lodos, pero a pesar de ello, las pequeñas cantidades restantes de estos compuestos y sus metabolitos no sufren ningún cambio y entran al medio acuático, ya sean acuíferos o sistemas marinos

entre otros (Dougherty *et al.*, 2010). Los CEs son de gran interés científico, ya que sus emisiones en el medio ambiente pueden aumentar la presencia de bacterias resistentes (Daughton *et al.*, 1999); además, debido a sus propiedades físico-químicas (alta solubilidad en agua y poco biodegradable) son capaces de llegar a cualquier medio natural y representar un grave riesgo para el consumo de agua potable (Janssens *et al.*, 1997; Knepper *et al.*, 1999).

Actualmente no existe una ley o norma que regule específicamente los CEs, y que determine las concentraciones máximas admisibles de los mismos en el medioambiente, en parte porque no se han encontrado evidencias de problemas de tipo general a causa de ellos. Aun así, muchos de los contaminantes que se mencionan posiblemente se incluirán en futuras regulaciones, en función de sus potenciales efectos sobre la salud y su mayor o menor presencia en las aguas de consumo (Martínez López, 2016).

2. OBJETIVOS

- Hacer una revisión sobre el estado en el que se encuentra la investigación sobre los CEs.
- Conocer los tipos de contaminantes que existen y las vías de incorporación al medio que utilizan.
- Conocer qué tipos de tratamiento de eliminación hay, y establecer aquellos que son más eficaces.
- Investigar si las distintas directivas y leyes sobre aguas tienen en cuenta estos contaminantes.
- Conocer la línea de actuación que siguen diversos países.

3. METODOLOGÍA

Al tratarse de un trabajo bibliográfico, la metodología a emplear ha sido sencilla. Principalmente, el trabajo ha consistido en una revisión de varios artículos acerca del estado actual en el que se encuentra este tema de investigación, así como de su evolución a lo largo de los años. En la mayoría de ellos podemos encontrar la información básica sobre la definición de contaminante emergente, los tipos que hay y los tratamientos que existen para su eliminación. Otros van más allá, investigando acerca del interés que depositan

sobre estos contaminantes diversos países de todo el planeta. Además de los artículos que se han consultado y de los que ha proporcionado el tutor, se han buscado alternativas en cuanto a la obtención de la información. Una de ellas ha sido en la prensa; dado que es un tema de preocupación mundial, los medios de comunicación han publicado artículos desarrollando el tema que nos ocupa de mejor o peor manera, pero para un primer acercamiento en la investigación es un buen punto de partida. Asimismo, algunos investigadores han dado conferencias sobre CE's y los estudios que llevan a cabo junto con su equipo de trabajo en los laboratorios; gracias a la plataforma de internet estas exposiciones están al alcance de todos en forma de vídeo.

4. TIPOS DE CONTAMINANTES EMERGENTES (CEs) Y RUTAS DE INCORPORACIÓN AL MEDIO AMBIENTE

Existen diversas clasificaciones sobre CE's, por lo que aquí se explican varios de los más importantes. Algunos de ellos, debido a la escasez de datos tanto ambientales como ecotoxicológicos, y de métodos para su análisis, demandan una mayor atención para conocer la manera y el lugar en el que se liberan al medio, las vías de exposición, el destino que siguen en el medio ambiente y las evidencias firmes sobre su posible impacto y efectos (Martínez López, 2016). Las pruebas de ecotoxicidad son de gran importancia para la descripción de los efectos tóxicos, expresados como concentración efectiva 50 (EC50), y clasifican las sustancias como muy tóxicas para organismos acuáticos (<1 mg/L, evaluadas en *Dagnia magna*), tóxicas con valores cercanos a 10 mg/L, y nocivas para los organismos acuáticos con valores que oscilan entre 10-100 mg/L del principio activo (Commission of the European Communities, 1992).

Se ha probado que ciertos tipos de CE's son capaces de alterar el sistema endocrino, bloqueando o perturbando las funciones hormonales de los organismos, provocando la feminización y hermafroditismo de los mismos, disminución de la fertilidad y de la eficacia del apareamiento, e incluso pueden incrementar la incidencia de diferentes tipos de cáncer (Rubio Clemente *et al.*, 2013). Este grupo de CE's se conoce como disruptores endocrinos (DEs), los cuales pueden alcanzar el medio acuático desde diferentes puntos, pudiendo clasificarse en función de si son focos puntuales o no puntuales (Figura 2).

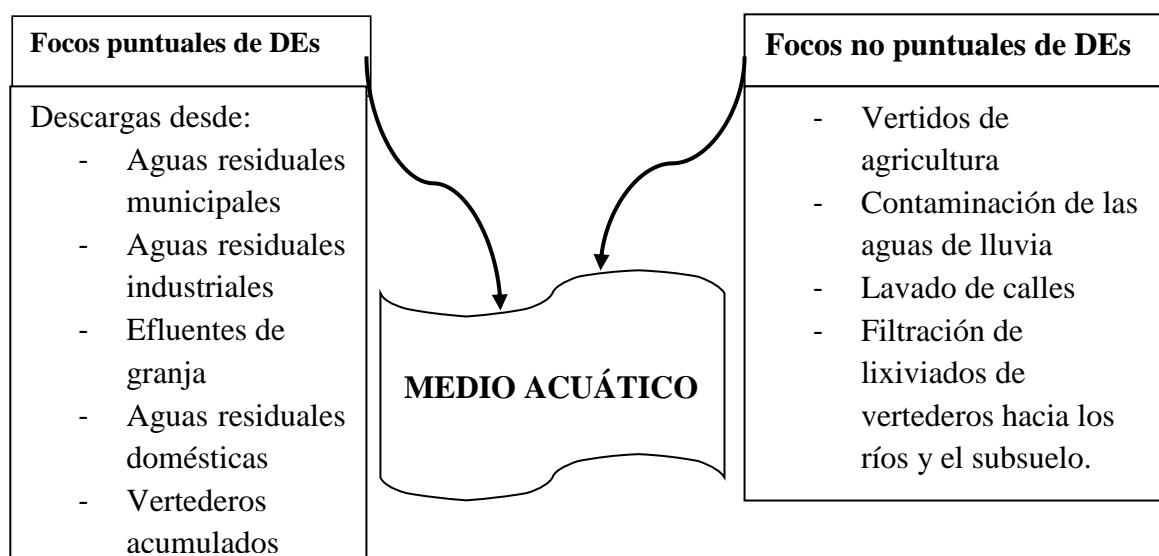


Figura 2: Focos de los DEs (Modificada de Bolong *et al.*, 2009).

En cuanto al recorrido que siguen las sustancias estudiadas, en la figura 3 aparece representado un esquema con las posibles rutas de entrada de los CE en el medio ambiente, las fuentes de contaminación y su forma de introducción en el medio. La incorporación de estos contaminantes se lleva a cabo principalmente por dos vías: una directa, a través de los efluentes y fangos de las EDARs, y otra indirecta (filtraciones, empleo de abonos en la agricultura, uso de piensos en la ganadería, etc.), que al ser liberados al medio, pueden hacer su camino de regreso por la cadena alimentaria (Barceló y López, 2008). Una vez liberados en el medio ambiente, hay estudios que demuestran que los CE pueden experimentar cambios estructurales por una variedad de procesos bióticos o no bióticos incluyendo fotólisis, hidrólisis y biotransformación que pueden ser más tóxicos e incluso más bioacumulables que los contaminantes precursores (Kümmerer *et al.*, 2011).

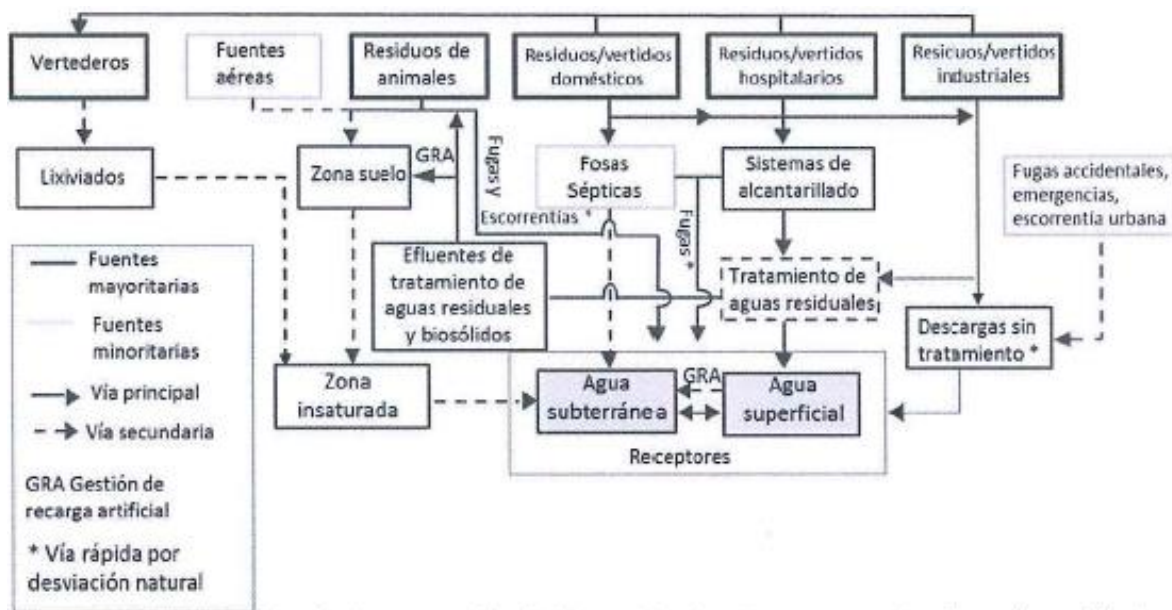


Figura 3: Posibles vías de incorporación de los CE al medio ambiente (Modificada de Lapworth *et al.*, 2012).

Las emisiones en el medio de los CE pueden aumentar la presencia de bacterias resistentes debido a la continua exposición a la que están sometidos, generando así mecanismos de defensa propios (resistencia microbiana) en los microorganismos. Además, dadas sus propiedades fisicoquímicas y las características de los suelos, pueden ser capaces de llegar a cualquier medio natural y suponer un grave riesgo para el agua de consumo (Varo Galvañ *et al.*, 2016).

A continuación se comentan algunos de los CE más destacados por orden de importancia en función del uso que se hace de ellos y de sus efectos negativos en el medio biótico. Algunos de estos son clasificados como DEs, lo cual implica que la exposición a estos contaminantes puede generar alteraciones en el desarrollo y el comportamiento de los organismos vivos (Stuart *et al.*, 2012).

4.1 Productos farmacéuticos

Las primeras noticias que se conocieron sobre la presencia de fármacos en el medio acuático se produjeron en los años 70 debido a la identificación en aguas residuales en EEUU del ácido clofíbrico, que es el metabolito activo de varios reguladores de lípidos en sangre. Sin embargo, fue a principios de la década de los 90 cuando el tema de los fármacos en el medio ambiente comenzó a surgir con más fuerza (Tejada *et al.*, 2014). Con

respecto a los CE's relacionados con productos farmacéuticos, no se encuentra normativa ambiental ni estándares de vertimiento (Gil *et al.*, 2013).

Los residuos de productos farmacéuticos representan un riesgo ambiental debido a su persistencia y distribución en el agua, en el suelo, en el aire y en los alimentos. Su amplio uso hospitalario, veterinario y doméstico aumenta sus descargas y la de sus productos de transformación en el ambiente, y su toxicidad se manifiesta en los componentes vivos de los ecosistemas. Debido a sus propiedades fisicoquímicas y a las características de los suelos, estos restos pueden llegar a contaminar tanto las aguas superficiales como las subterráneas de los acuíferos (Figura 4), desde donde su localización y retirada es muy complicada; todo ello puede afectar de manera negativa al medio que lo rodea.

Dentro de los fármacos más perjudiciales se encuentran los citostáticos, los cuales pertenecen a un grupo cuyo uso se destina al tratamiento del cáncer principalmente. Algunos de los efectos tóxicos que pueden provocar este tipo de contaminantes son la carcinogenicidad, mutagenicidad y teratogenicidad, por lo que el personal que manipula estos compuestos puede sufrir considerables riesgos para su salud (Rodríguez *et al.*, 2004). Uno de los fármacos ampliamente utilizados es el paracetamol, un analgésico que está presente comúnmente en los ambientes acuáticos, y que en seres humanos puede causar lesión hepática, nefrotoxicidad, complicaciones gastrointestinales y hepatitis (Olaleye y Rocha, 2008). Otros de los fármacos más detectados son el ibuprofeno y el diclofenaco, los cuales suponen un riesgo para el medio acuático, generando efectos tóxicos crónicos como la inhibición de la regeneración en pólipos y reducción en la reproducción (González, 2013).

La persistencia en el medioambiente puede ser mayor de un año para fármacos como la eritromicina, ciclofosfamida, naproxeno, sulfametoxazol, y de varios años para otros como el ácido clofíbrico, que puede acumularse alcanzando niveles biológicamente activos (Prados, 2010). Este tipo de compuestos pueden generar efectos como la feminización en machos o la resistencia microbiana, la cual provoca una alteración de la cadena trófica.

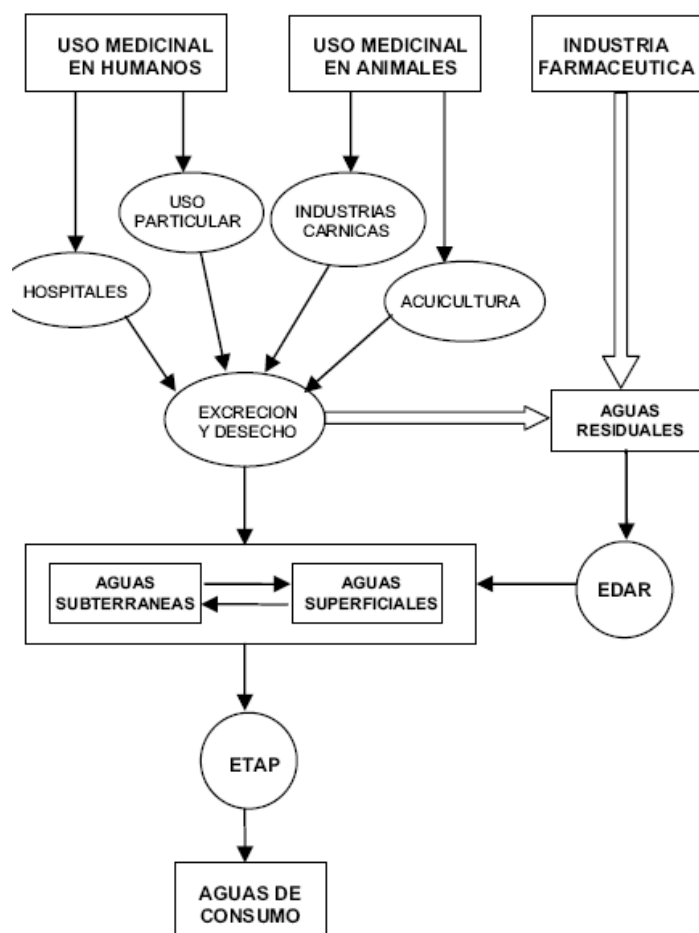


Figura 4: Ruta y origen de los compuestos farmacéuticos en las aguas (Modificada de Prado, 2010).

4.2 Hormonas esteroides

Las hormonas son un grupo de compuestos que se encargan de controlar el sistema endocrino e inmunológico. Existen las hormonas naturales y las sintéticas; las naturales son los estrógenos, andrógenos y corticoides, mientras que las sintéticas son los fármacos estrogénicos. Dado que el ser humano contiene hormonas, es lógico entender que estas sustancias acabarán tarde o temprano en el medio acuático. El hombre secreta testosterona (andrógenos), mientras que los ovarios de la mujer producen estrógenos; ambos compuestos engloban otras sustancias que se encuentran en las aguas. Estos compuestos se introducen en el medio ambiente a través de los efluentes de aguas residuales de las plantas de tratamiento, y actúan como DEs (Gil *et al.*, 2013; Varo Galvañ *et al.*, 2016).

4.3 Pesticidas y biocidas

Se trata de sustancias tóxicas que pueden acumularse en el suelo, filtrarse en las aguas subterráneas o evaporarse y posteriormente volver a depositarse en el suelo, y cuyo uso se destina a la prevención, destrucción o mitigación de plagas y otros organismos no deseados en zonas urbanas o rurales. Los pesticidas son compuestos designados para la protección de las plantas, mientras que los biocidas son sustancias químicas destinadas para destruir o neutralizar cualquier organismo considerado nocivo para el hombre. Desde siempre, este tipo de compuestos han sido objeto de una regulación minuciosa, y es por ello que se tiene un razonable conocimiento sobre su presencia y destino en el medio acuático. Actualmente, la preocupación principal en cuanto a estos compuestos se centra en sus productos de degradación o metabolitos, ya que según varios estudios, se ha demostrado que éstos pueden ser más ubicuos y tóxicos que los propios compuestos a partir de los cuales se generan, detectándose en concentraciones superiores. A día de hoy se conocen alrededor de 16 millones de pesticidas diferentes y cada año se sintetizan aproximadamente 250.000 nuevos compuestos (Gil *et al.*, 2013; Patiño *et al.*, 2014; Varo Galvañ *et al.*, 2016); sin embargo, la mayoría de ellos no se comercializan pero tampoco se producen en cantidades apreciables.

En la figura 5 se observan las vías que siguen los pesticidas para alcanzar distintos receptores, ya sean acuíferos, ríos o incluso sistemas de tratamiento de las aguas.

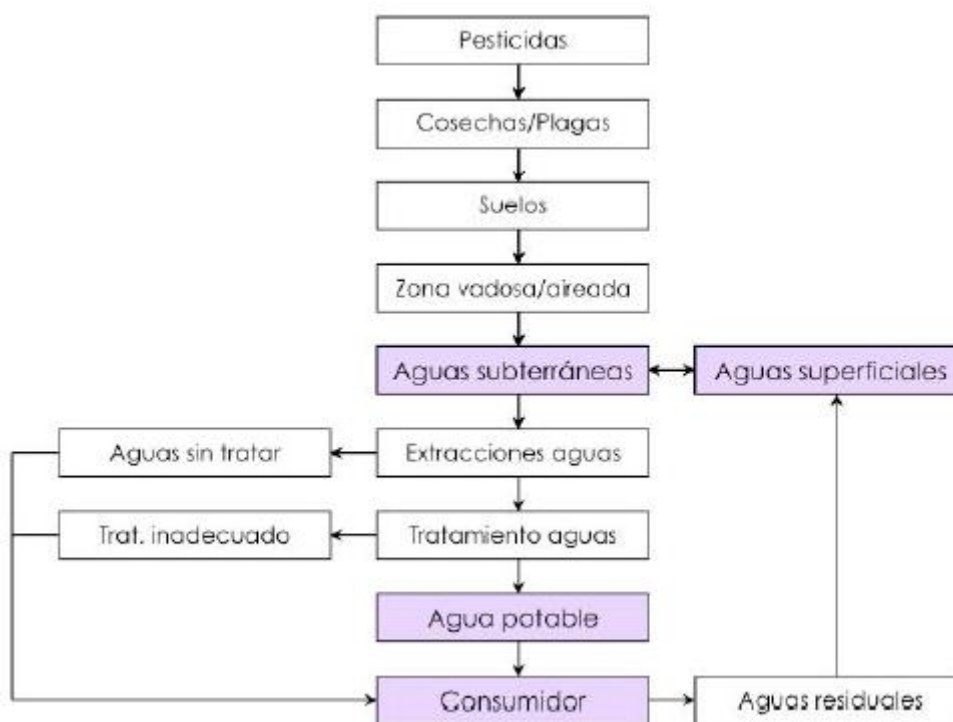


Figura 5: Posibles rutas que siguen los pesticidas camino de distintos receptores (González, 2013).

4.4 Productos de cuidado personal (PCPs)

Los contaminantes de cuidado personal tienen un uso directo sobre el cuerpo humano y se producen para alterar diversas características del ser humano como el olor, el aspecto o el tacto. Algunos de los más comunes son los perfumes, los agentes de protección solar o los repelentes de insectos; el ingrediente activo más común de estos últimos es el N-dietil-meta-toluamida. Debido al uso regular que se hace de ellos, pueden ser incorporados al medio acuático en cantidades mayores a las recomendadas, como por ejemplo, estar volatilizados en el aire o ser liberados dentro de las aguas de uso recreativo (Gil *et al.*, 2013; Stempvoort *et al.*, 2011; Varo Galvañ *et al.*, 2016). La utilización de estos productos genera resistencia microbiana y biocida, así como actividad estrogénica en los receptores biológicos o un incremento del poder cancerígeno en roedores (Bolong *et al.*, 2009).

En la tabla 1, se muestra un estudio de González, (2013), en la que se observa la concentración de una serie de compuestos a la entrada y a la salida de una EDAR. Los resultados obtenidos en este estudio sirven para estimar una cuantificación de estas sustancias en el medio.

Tabla 1: Concentraciones de PCPs a la entrada y salida de EDARs (Modificada de González, 2013).

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN EN INFLUENTE DE EDAR (ng/L)	CONCENTRACIÓN EN EFLUENTE DE EDAR (ng/L)
Galaxolida	2510 (790 – 4443)	642 (451 – 1080)
Galaxolida	1941	695
Galaxolida	9710 (+5090)	32 – 3750
Tonalida	990 (210 – 1690)	162 (144 – 200)
Tonalida	583	212
Tonalida	12500 (+7350)	24 – 2670
Benzofenona - 1	258 (51 – 700)	12 (<2 – 38)
Benzofenona - 2	194 (61 – 403)	4 (<13 – 13)
Benzofenona - 3	1195 (<104 – 3975)	22 (<80 – 223)
Benzofenona - 4	4152 (2218 – 6084)	3370 (<10 – 6325)
Metilparabeno	11601 (4550 – 30688)	(<3 – 36)
Etilparabeno	2002 (751 – 3312)	4 (<0,6 – 43)
Propilparabeno	3090 (820 – 8268)	26 (500 – 600)

4.5 Parafinas cloradas

Las parafinas cloradas son formulaciones industriales consistentes en mezclas técnicas de alcanos de cadena lineal policlorados, con cadenas hidrocarbonadas que varían entre 10 y 30 átomos de carbono, y porcentajes de cloro de entre 30% y 70%. Estos compuestos presentan una baja presión de vapor, una viscosidad alta, y propiedades que se han explotado en su empleo fundamentalmente como aditivos en fluidos de corte y lubricantes usados en carpintería metálica y en la industria automovilística, y como plastificantes en materiales de PVC, en pinturas, adhesivos, etc.

Las parafinas cloradas de cadena corta presentan una degradación lenta y han sido calificadas como muy tóxicas para los organismos acuáticos, ya que se ha observado bioacumulación en algunas especies de manera persistente, así como material biológico procedente del ártico, lo que indicaría su transporte a través de grandes distancias. Debido a su baja volatilidad y solubilidad en agua, presentan una fuerte tendencia a adsorberse en sedimentos en donde se observan las concentraciones más altas, sobre todo en áreas próximas a las zonas de producción, y también a bioacumularse, habiéndose encontrado en aves, peces o mamíferos a niveles de hasta 12 mg/kg; en humanos se ha detectado su presencia en diferentes órganos con concentraciones de hasta 190 µg/kg en tejido adiposo, mientras que en aguas los niveles son de pocos µg/kg (Barceló y López, 2008).

4.6 Compuestos “estilos de vida”

Existen diversos productos como la cafeína, la nicotina o la sacarina que el ser humano usa a diario en grandes cantidades, y que según algunas investigaciones como la de Godfrey *et al.*, (2007), se encuentran en concentraciones del orden de ng dentro del medio acuático subterráneo afectado por estanques de infiltración de aguas residuales. Asimismo, hay regiones en España que han sido objeto de estudio, como es el ejemplo del delta del río Llobregat o las Islas Canarias; dichas investigaciones afirman haber encontrado tanto cafeína como nicotina en acuíferos (71,7% y 77,4% respectivamente) (Gil *et al.*, 2013).

A pesar de lo explicado en el párrafo anterior, hay ciertas plantas que contienen cafeína y nicotina debido al origen natural de estas sustancias en algunos casos. Es por ello, que los resultados que se obtienen en las investigaciones sobre este tipo de contaminantes pueden verse alterados debido a esta razón.

4.7 Surfactantes

Se trata de productos que se usan comúnmente en una gran variedad de productos de limpieza como detergentes, solubilizantes o agentes espumantes. Presentan una gran capacidad para reducir la dureza superficial del agua, por lo que evita que las moléculas se adhieran entre sí, y es más probable que interactúen con el aceite y la grasa. También se utilizan en aplicaciones industriales como el papel y la celulosa, textiles, pesticidas agrícolas, combustibles y lubricantes (Gil *et al.*, 2013). Sin embargo, pueden tener efectos negativos de tipo cancerígeno (Farré *et al.*, 2008).

4.8 Productos para tratamientos de aguas

Estos productos son el resultado de la oxidación de componentes de la mezcla en el agua, y se usan en procesos químicos de desinfección en el tratamiento para agua potable, los cuales provocan la formación de subproductos de desinfección que son perjudiciales por el potencial de toxicidad crónica (IARC, 1990). Existen diversas opiniones acerca del uso de estos productos con el objetivo de la desinfección si lo comparamos con el riesgo que eso implica sobre las enfermedades transmitidas después del tratamiento; es cierto que la desinfección disminuye el riesgo de la infección patógena, pero puede suponer un problema para la salud humana (Gil *et al.*, 2013).

4.9 Aditivos industriales y subproductos

Existe una gran cantidad de compuestos industriales causantes de problemas en la salud, y que pueden ser liberados al medio ambiente; algunos de ellos son los disolventes clorados y los hidrocarburos del petróleo. Muchas de estas sustancias son resistentes a la acción de los microorganismos, por lo que son altamente bioacumulables en los tejidos adiposos de los organismos vivos y su solubilidad en el agua puede variar dependiendo del pH y la temperatura (Meironyté *et al.*, 1999). Para este tipo de compuestos, se ha comprobado su afección a la actividad estrogénica en ratas y hormonal en seres humanos. Además, puede provocar un aumento del riesgo de cáncer de mama y de feminización en machos. El uso de otros tipos de aditivos como los ftalatos o alquifenoles, que se usan para la fabricación de plásticos o detergentes, generan una alteración tanto en el embarazo como en el desarrollo del proceso reproductivo (Bolong *et al.*, 2009).

4.10 Retardantes de llama

Dentro de la actividad industrial pueden producirse incendios, pero en los últimos años este número ha disminuido gracias a la utilización de retardantes de llama químicos. A pesar de su aportación en la prevención de los daños causados por dichos incendios, estos productos químicos no son eliminados por completo en las plantas de tratamiento, por lo que también afectan al agua (Gil *et al.*, 2013). Estos compuestos se emplean como aditivos o reactivos en muchos polímeros, así como en material electrónico o materiales de construcción. Actualmente se estima que puede haber entre 20 y 25 clases de este tipo de productos, los cuales se han encontrado en muestras de seres humanos y de animales, al igual que en el medioambiente (Patiño *et al.*, 2014).

4.11 Aditivos alimentarios

Este tipo de productos se utiliza como conservantes, y algunos de ellos pueden estar implicados como agentes oxidantes o DEs. Otros de los usos en los que estos compuestos pueden encontrarse son como antioxidantes alimentarios o como aditivos en plásticos para proporcionar elasticidad en bolsas de transfusión de sangre, tetinas o mordedores infantiles (Gil *et al.*, 2013).

4.12 Drogas ilícitas

El consumo de drogas puede ser un problema tanto social como medioambiental. Además del daño que supone a las personas consumidoras de estas sustancias, también genera efectos en las personas que utilizan aguas contaminadas con ellas o sus metabolitos. En este caso, las investigaciones acerca de estas sustancias tienen un doble objetivo: por una parte, determinar la presencia, el destino y los efectos de las drogas más consumidas y sus principales metabolitos, y por otra, estimar el consumo de drogas en las áreas investigadas a partir de los datos ambientales obtenidos en aguas superficiales o residuales (Tejada *et al.*, 2014).

Estas sustancias entran a la red de aguas residuales como drogas inalteradas y sus metabolitos activos por excreción humana, saliva, sudor, después del consumo ilegal o por la eliminación accidental de los laboratorios clandestinos de drogas. Su eliminación o disminución de la concentración dependerá de las tecnologías usadas en los diferentes procesos de aguas residuales en las plantas de tratamiento, y la eficacia de dicho tratamiento variará según la carga y la naturaleza molecular de los fármacos y sus metabolitos. Para ello, se utilizarán procesos de oxidación avanzada (POAs), ozonización u ósmosis (Gil *et al.*, 2013).

En la Tabla 2 se mencionan algunos de los compuestos más destacados de cada uno de los tipos de CEs que se han comentado en el apartado 4.

Tabla 2: Ejemplos de los distintos CE's explicados.

Pesticidas o plaguicidas	DDT, carbarilo, paratión, heptacloro, atrazina...
Productos farmacéuticos	Trimetoprim, ibuprofeno, diclofenaco, metoprolol, naproxeno...
Drogas ilícitas	Anfetamina, cocaína, heroína...
Hormonas esteroides	Estradiol, dietilstilbestrol, progesterona...
Compuestos “estilo de vida”	Cafeína, nicotina, teobromina, teofilina...
Parafinas cloradas	Parafina clorada S45, Parafina clorada S52...
Productos de cuidado personal	Benzofenona, N,N-dietiltoluidamida...
Surfactantes	Sulfonatoalquilbenceno lineal, alquilfenolpolietoxilado...
Productos para tratamientos de agua	Trihalometanos, ácidos haloacéticos...
Aditivos industriales y subproductos	1,4-dioxano, 1,1,1-tricloroetano, bisfenol A...
Retardantes de llama	Difeniléteres polibromado, tetrabromobisfenol, hexabromociclododecano...
Aditivos alimentarios	Hidroxitoluenobutilado, ácido hexanoico, citral, triacetina, alcohol fenilético...

5. TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN

Desde siempre, las plantas de tratamiento de aguas residuales se han diseñado para la eliminación de materia orgánica y nutrientes en concentraciones de g/L. Sin embargo, en la actualidad existen varios grupos de investigación que están trabajando en la mejora y el desarrollo de tecnologías avanzadas que permitan la eliminación de estos compuestos del medio ambiente (García-Gómez *et al.*, 2011).

Una de las principales fuentes de entrada de estas sustancias al medio son principalmente las aguas residuales no tratadas y los efluentes procedentes de EDARs, las cuales no están

actualmente diseñadas para tratar este tipo de sustancias (Petrovic *et al.*, 2003; Andreozzi *et al.*, 2003). Las plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales se componen de un sistema de pretratamientos, tratamiento primario (tratamientos físico-químicos) y de un sistema de tratamiento secundario (reactor biológico). Estas plantas fueron diseñadas para la eliminación de parámetros contaminantes convencionales, tales como DBO₅, DQO, sólidos en suspensión totales o nutrientes en concentraciones de g/L (concentraciones muy elevadas en comparación con las habituales en los CEs), teniendo una capacidad limitada en cuanto a la eliminación de CEs que se encuentran presentes en las aguas residuales urbanas (Prados, 2010; Ratola *et al.*, 2012).

Algunos de los CEs mencionados como los productos farmacéuticos, los de cuidado personal o los que se comportan como DEs, poseen un gran abanico de propiedades químicas, lo que provoca que su eliminación varíe mucho en función de sus propiedades particulares (Gil *et al.*, 2013). En el caso de los DEs, su detección en el agua comienza a partir de concentraciones del orden de µg/L o incluso ng/L. Según Bolong *et al.*, (2009), la mayoría de las técnicas analíticas que se utilizan no sirven para detectar directamente estos compuestos cuando las concentraciones son tan bajas.

Los principales métodos que se emplean para la eliminación de CEs pueden clasificarse en tres grupos: tratamientos físico-químicos, tratamientos biológicos y tratamientos combinados.

5.1 Tratamientos físico-químicos

Las EDARs emplean tratamientos físico-químicos para reducir o eliminar las partículas en suspensión por medio de la sedimentación o la precipitación. Mientras que algunas de las técnicas utilizan o no reactivos, otras se basan en la oxidación química.

5.1.1 Procesos de Oxidación Avanzada (POAs)

Últimamente se han llevado a cabo nuevas investigaciones sobre tecnologías conocidas como POAs, los cuales resultan eficaces para la oxidación de un gran número de compuestos, tanto orgánicos como inorgánicos. En la figura 6 se observa la clasificación de los diferentes POAs que existen según sean heterogéneos u homogéneos, y

distinguiéndose entre aquellos que trabajan con un aporte externo de energía y los que no lo emplean.

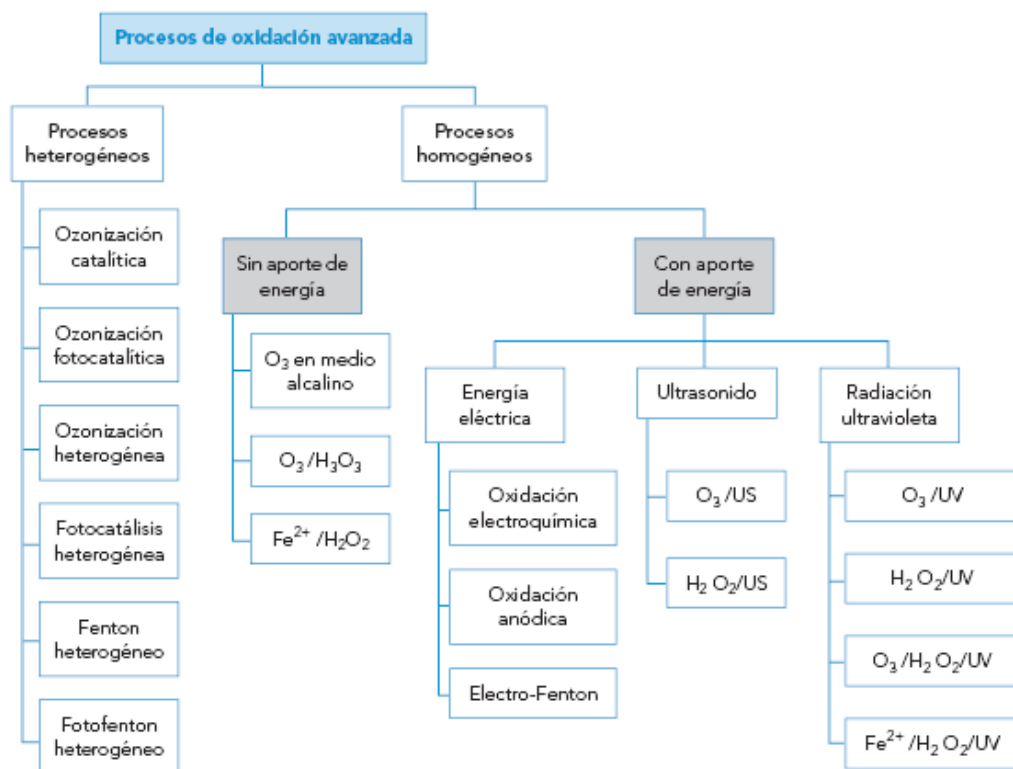


Figura 6: Clasificación de los POAs (Rodríguez *et al.*, 2010).

Según Glaze *et al.*, (1987), se definen como aquellos procesos y tratamientos de aguas a presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales, que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio. Algunos de estos procesos son el Fenton, el FotoFenton o la Fotocatálisis, los cuales utilizan reactivos costosos tales como el agua oxigenada o el ozono, por lo que su uso se restringe al tratamiento de efluentes con valores de DQO inferiores a 5g/L (Rodríguez *et al.*, 2010). Para concentraciones superiores, debido al elevado consumo de agente oxidante y a la mejora en el balance energético del proceso, se usan técnicas de oxidación directa.

Esta técnica se desarrolla con el objetivo de aumentar el porcentaje de remoción de los CE con respecto a los procesos biológicos; a su vez, pretende un incremento de la eficiencia no solo para el tratamiento de aguas residuales, sino también para agua de consumo (García-Gómez *et al.*, 2011). Dentro de estos procesos se encuentran todos aquellos que producen *in situ* la generación de radicales hidroxilo, las cuales son unas

especies altamente activas y muy poco selectivas, por lo que fácilmente ataca a un elevado grupo de productos químicos orgánicos, reduciendo su complejidad y nocividad (Parsons y Williams, 2004). Su generación es un proceso que se potencia cuando se utiliza el ozono en el tratamiento de aguas residuales. La forma habitual de llevarlo a cabo es acelerando las reacciones de iniciación, aumentando el pH y añadiendo peróxido de hidrógeno. Cada uno de los POAs genera dicho radical de forma diferente (Rodríguez *et al.*, 2010). Una mayor efectividad de estos procesos se alcanza al combinarlos con otros tratamientos, como la adsorción o los tratamientos biológicos, para así conseguir la máxima economía de oxidante.

5.1.1.1 Ozonización

Uno de los procesos más empleados y que mayor efectividad proporcionan es la ozonización. El ozono comenzó a utilizarse en la desinfección del agua a principios del siglo XX. Su descomposición y la formación de compuestos biodegradables con la materia orgánica presente en las aguas limitan su utilización como único desinfectante, por lo que se suele utilizar en etapas intermedias del proceso de desinfección, como paso previo a los procesos de filtración con arena o carbón activo (Rodríguez *et al.*, 2010). Se trata del segundo oxidante más poderoso, solamente el flúor supera su potencial de oxidación.

La química de la ozonización actúa por medio de dos procesos: reacción directa, con ozono molecular disuelto, y reacción indirecta, con especies radicales formadas cuando el ozono se descompone en el agua en condiciones alcalinas. La combinación de ambos mecanismos en la eliminación de los compuestos dependerá entre otras cosas de la naturaleza del agua, del pH del medio y de la dosis aplicada de ozono (Beltrán *et al.*, 1997).

Según Von Gunten, (2003), este proceso únicamente se considera eficiente para compuestos que contienen un grupo amino, un sistema aromático activado o una doble cadena. La capacidad de esta técnica para eliminar los CEs de las aguas residuales está suficientemente probada a escala de laboratorio, así como su viabilidad económica. Se estima que el incremento del coste de ozonización estaría alrededor de 0,01 – 0,05 €/m³ (Danckwerts, 1970). A pesar de ello, la aplicación del ozono como único agente oxidante no es viable económicamente, pero se ha demostrado que si se combina con otras técnicas o con procesos biológicos convencionales, es posible optimizar los costes de tratamiento. Es por ello que se han realizado estudios aplicando ozonización junto con otras técnicas,

como es el caso de Lau *et al.*, (2007), los cuales llevaron a cabo una investigación en la que estudiaban el comportamiento de un disruptor endocrino. El objetivo era comparar qué porcentaje de este compuesto se eliminaba al aplicar dos técnicas: ultravioleta (UV) y ozonización con UV. El resultado se muestra en la figura 7, en la que se observa que para ambas técnicas la remoción fue completa, con la diferencia del tiempo necesario de cada una; mientras que para UV se necesitaron 150 minutos, para la ozonización/UV el tiempo fue de poco más de 20 minutos.

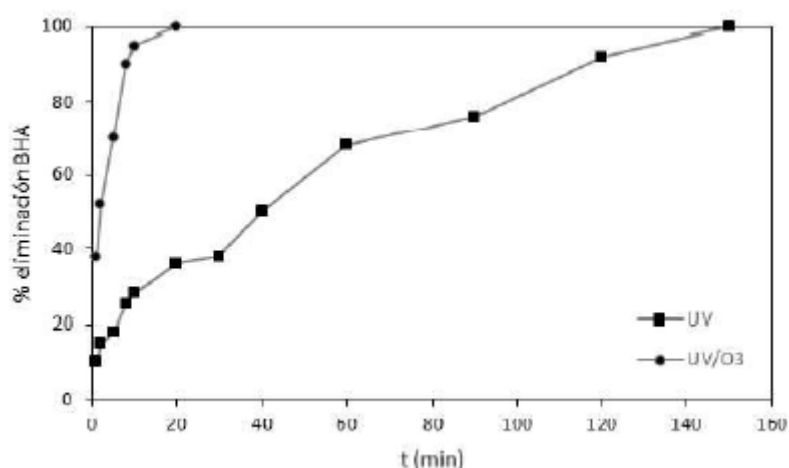


Figura 7: Comparación de la eliminación de BHA mediante la tecnología UV y UV/O3 (Modificada de Lau *et al.*, 2007).

5.1.2 Coagulación/floculación

Algunos de los tratamientos que se han estudiado para eliminar CE's en aguas residuales son la coagulación/floculación. Para ello, adicionan a las aguas agentes químicos (aluminio, sales de hierro o polímeros) como coagulantes o floculantes con el objetivo de provocar la desestabilización de las partículas coloidales (coagulación) permitiendo su agregación (floculación), seguida de la sedimentación de los mismos (Adams *et al.*, 2002). A grandes rasgos se puede decir que los coloides son partículas de mucho volumen y poco peso, con especiales propiedades de superficie y cargadas electrostáticamente. Debido a que en la mayoría de las aguas los coloides presentan carga negativa, los agentes químicos que se utilizan son cationes con elevada carga. Para obtener un resultado óptimo se debe tener en cuenta el tiempo necesario para la coagulación, el cual es de segundos, así como la dosis y el pH. En el caso de la segunda fase del proceso, pueden darse dos tipos de floculación: la pericinética, la cual se produce por el movimiento natural de las moléculas del agua, inducida por energía térmica; la ortocinética, que se basa en las colisiones de las

párculas debido al movimiento del agua, inducida por una energía exterior a la masa de agua de origen mecánico o hidráulico.

Algunas investigaciones como las de Adams *et al.*, (2002) y Huerta-Fontela *et al.*, (2011), llegaron a la conclusión de que la eficacia de eliminación mediante esta técnica es inferior al 30%. Entre los dos estudios, sumaban 42 compuestos, de los cuales solamente en 8 de ellos se obtuvo un porcentaje de eliminación superior al 50% (Patiño *et al.*, 2014). Otros compuestos como el diclofenaco, carba, azepina, ibuprofeno y ketoprofeno, se intentaron eliminar mediante la coagulación pero no se consiguió según los estudios llevados a cabo por Petrovic *et al.*, (2003) y Vieno *et al.*, (2006) (García-Gómez *et al.*, 2011).

5.1.3 Adsorción

Otra de las técnicas usadas dentro de los tratamientos físico-químicos es la adsorción. Hay estudios que emplean adsorbentes como zeolitas o nanotubos de carbono, pero los más utilizados son los carbones activos: carbón activo granular o carbón activo en polvo. Su principal ventaja es que no generan productos tóxicos y poseen una elevada capacidad de adsorción (Estevinho *et al.*, 2007). Según Ying *et al.*, (2004), su efectividad puede deberse a las interacciones hidrofóbicas con los compuestos orgánicos polares; por otro lado, su eficacia varía en función de las propiedades del adsorbente empleado, como el área superficial, la morfología o la química superficial (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013). En la tabla 3 se representa, según varios estudios, la eficacia que tienen distintos tipos de adsorbentes en una serie de compuestos.

Tabla 3: Porcentaje de eficacia en la eliminación de contaminantes emergentes mediante adsorción (Modificada de Patiño *et al.*, 2014).

COMPUESTO/S	ADSORBENTE/S	EFICACIA (%)	REFERENCIA
Imidazoles	Carbón activo	90	Adams <i>et al.</i> , (2002)
Amoxicilina	Carbón activo	95	Putra <i>et al.</i> , (2009)
Amoxicilina	Bentonita	88	Putra <i>et al.</i> , (2009)
Ofloxacino	Nanotubos de carbono	>80	Peng <i>et al.</i> , (2012)
Estradiol	Carbón activo	~100	Bodzek & Dudziak (2006)
Triclosán	Carbón activo	60	Behera <i>et al.</i> , (2010)
Triclosán	Caolinita	32,3	Behera <i>et al.</i> , (2010)
Triclosán	Montmorillenita	10,5	Behera <i>et al.</i> , (2010)
Tritón X-series	Nanotubos de carbono	80 – 95	Bai <i>et al.</i> , (2010)

5.2 Tecnologías de membrana

Otras investigaciones se han dedicado a la eliminación de CE's por medio de tecnologías de membrana como la nanofiltración o la ósmosis inversa, las cuales presentan buenas retenciones para compuestos orgánicos. Sin embargo, no permiten la degradación de los mismos, por lo que dichos compuestos se concentran en forma de residuos sólidos, requiriendo de un tratamiento adicional posterior y, por tanto, encareciendo los costes del proceso (Homem y Santos, 2011). Kimura *et al.*, (2004) y Yoon *et al.*, (2006), investigaron la eliminación de una gran variedad de DE's, productos farmacéuticos y productos de higiene personal mediante ósmosis inversa, nanofiltración y ultrafiltración respectivamente. En el primer estudio realizado con ósmosis inversa, se emplearon dos tipos de membrana; una membrana de poliamida con la que de los once compuestos analizados, seis presentaban retenciones superiores al 75%, y otra membrana de acetato de celulosa, con la que menos de la mitad de los compuestos presentaban una retención

superior al 50%. En el segundo se utilizaron las técnicas de nanofiltración, con la que se obtuvo unas retenciones inferiores al 40% para prácticamente todos los contaminantes analizados, y ultrafiltración, para la cual las retenciones fueron menores al 70%. En el caso de los compuestos más volátiles, se obtuvieron retenciones superiores al 75% con ambas técnicas (Patiño *et al.*, 2014).

En la figura 8 se muestra el resultado de una investigación acerca de la eliminación de estrógenos en agua comparando tres métodos físico-químicos: coagulación/floculación, adsorción con carbón activo y nanofiltración. Según estos datos, los dos procesos de carbón activo, tanto el granular como en polvo, son los más eficaces mientras que la coagulación/floculación presenta un porcentaje de eliminación bastante más bajo (20%) que el resto de técnicas estudiadas.

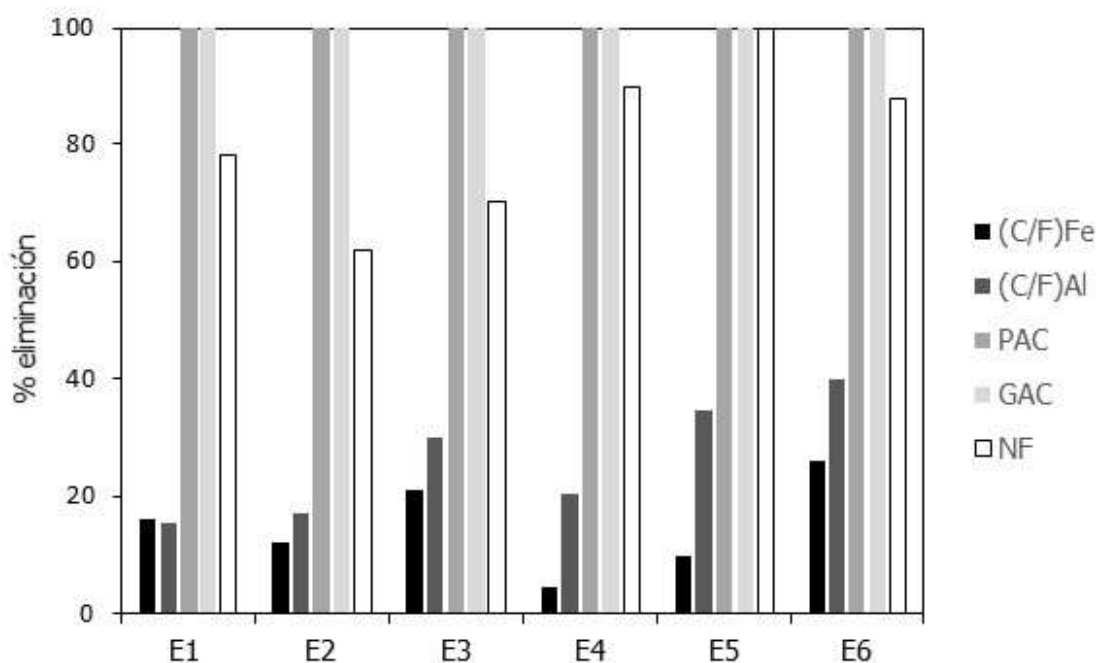


Figura 8: Comparación de coagulación/floculación, adsorción con carbón activo y nanofiltración para la eliminación de estrógenos (Adaptada de Bodzek & Dudziak, 2006).

5.3 Tratamientos biológicos

Son uno de los principales métodos de tratamiento de contaminantes acuosos, pero tienen una capacidad limitada para la eliminación de CE, eliminando solamente los compuestos polares (Petrovic *et al.*, 2003). Los tratamientos biológicos emplean microorganismos (bacterias, hongos, protozoos y algas) para llevar a cabo la eliminación de aquellos

componentes indeseables del agua, aprovechando su actividad metabólica, y obtener así, un efluente final que pueda ser vertido al medio (Oller *et al.*, 2011). Actualmente, las plantas de tratamiento de aguas convencionales ya disponen en el tratamiento secundario de un reactor biológico, por lo que si se consiguen eliminar los CE's mediante estos procesos, se podría evitar la necesidad de nuevas etapas de tratamiento. En dichos reactores es donde se originan los procesos de biodegradación, y dependerá de su diseño y condiciones de operación (pH, temperatura y carácter aerobio o anaerobio del sistema) que consigan o no las condiciones óptimas para el crecimiento microbiano. Dentro de las distintas modalidades de tratamiento se encuentran los procesos biológicos aerobios y anaerobios (Figura 9). Los sistemas aerobios presentan distintas posibilidades de operación, tales como procesos de lodos activos o cultivos fijos en los que los microorganismos se inmovilizan en la superficie de materiales sólidos. Por otra parte, en los procesos biológicos anaerobios intervienen bacterias, las cuales a través de una serie de etapas (hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis) y en ausencia de oxígeno, degradan los compuestos orgánicos, produciendo metano y dióxido de carbono principalmente (Kitamura *et al.*, 2005).

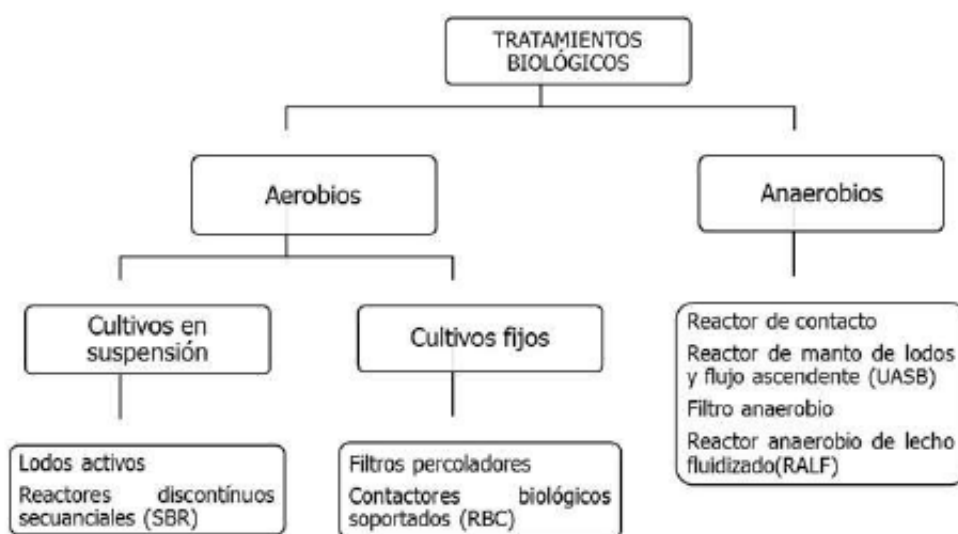


Figura 9: Sistemas de tratamiento biológicos (Adaptada de Fernández-Alba *et al.*, 2006).

Se han realizado diversas investigaciones para eliminar distintos tipos de CE's tanto con lodos activos como con digestión anaerobia. En la amplia mayoría de ellos, la media del porcentaje de remoción es inferior al 50%, salvo algún caso concreto como la cafeína o el trimethoprim, que superan el 80% (Gil *et al.*, 2013). La incapacidad de estos procesos para retener los contaminantes se debe tanto al bajo tiempo de retención de lodos como al

tiempo de retención hidráulica con el que operan. Hay estudios en los que se investiga acerca de la cuantificación del tiempo de retención; Clara *et al.*, (2005) señalaron que podrían conseguirse efluentes con bajos niveles de concentración de los CE's operando con un tiempo de retención de lodos mayor a 10 días a una temperatura de 10 °C, mientras que Servos *et al.*, (2005) observaron que estaciones con un tiempo de retención hidráulico mayor a 27 días y un tiempo de retención de lodos mayor a 35 días tienen aparentemente mayores tasas de eliminación de sustancias con actividad estrogénica. Aquellos compuestos que alcanzan un porcentaje de eliminación cercano al 100%, indica que han necesitado un largo tiempo de retención de los lodos activos, algo que en una EDAR convencional presenta una desventaja, ya que en el caso de los plaguicidas, su utilización es realizada durante un corto periodo y cuando el lodo activo recibe una carga de estos contaminantes, este no se encuentra aclimatado para una remoción satisfactoria (Nitscheke *et al.*, 1999).

Por otra parte, se ha demostrado que el grado de nitrificación afecta a los sistemas de tratamiento biológico e influye en la eliminación de CE's (Servos *et al.*, 2005). Este hecho es indicativo de que la nitrificación contribuye a la mejora de la diversidad microbiana y de sus condiciones de crecimiento, mejorando la eficacia de los procesos de transformación biológica.

5.4 Tratamientos combinados

A pesar de que la mejor opción a priori sea la de los POAs, estas técnicas presentan un alto coste comparado con los procesos biológicos por ejemplo. Sin embargo, si uno de estos POAs se utiliza como pre-tratamiento o post-tratamiento, puede mejorar la biodegradabilidad de las aguas residuales o incluso lograr una casi completa eliminación. Otra de las opciones de eliminación de CE's es el empleo de biorreactores de membrana (MBR) junto con otros métodos de remoción. La aplicación de los MBR es eficaz cuando se trata de contaminantes orgánicos hidrófobos y fácilmente biodegradables (Tadkaew *et al.*, 2011). Tienen la ventaja de poder operar a elevadas concentraciones de biomasa, reducida producción de lodos, menor concentración de sólidos disueltos y una mayor calidad del efluente. Esta membrana se puede sumergir en el MBR o colocarse en el exterior (Figura 10) (Patiño *et al.*, 2014).

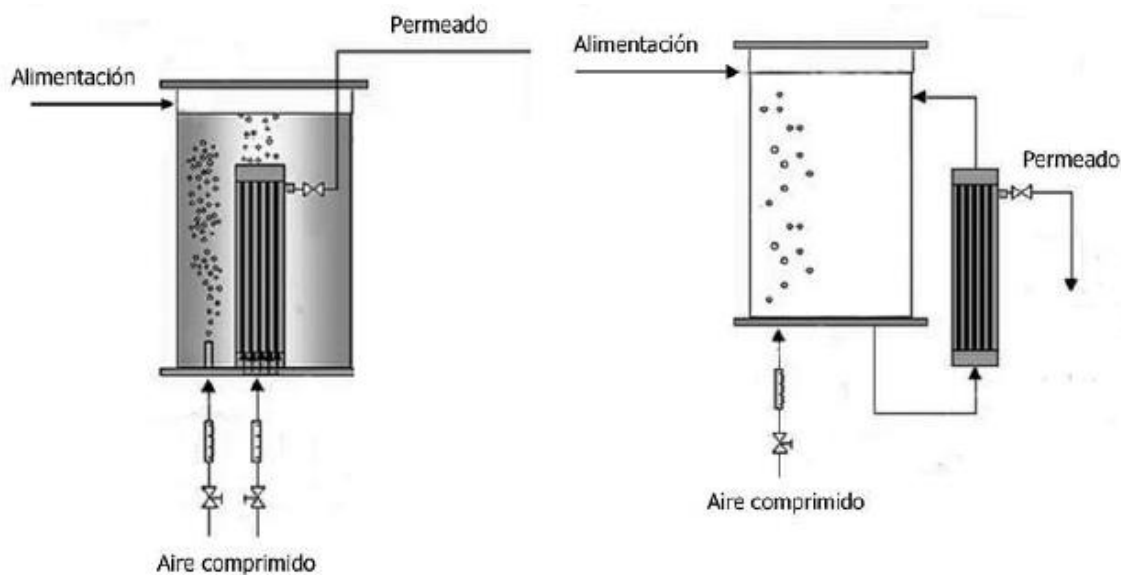


Figura 10: Esquema de MBR con membrana sumergida (izquierda) y membrana externa (derecha) (Modificada de Patiño *et al.*, 2014).

Algunos estudios como el de Sipma *et al.*, (2010) investigaron acerca de la eficacia en los tratamientos combinados. Estos autores compararon la eliminación de 30 fármacos mediante tratamientos con lodos activos y MBR, donde únicamente en 4 de los 30 casos, la remoción con lodos activos fue superior a la obtenida mediante el empleo de MBR. Mediante el tratamiento con lodos activos, más de la mitad de los compuestos presentaron retenciones inferiores al 40%, mientras que aplicando los MBR, la mitad de los compuestos obtuvieron retenciones superiores al 70%. No obstante, el empleo de MBR resulta más costoso, ya que el ensuciamiento de las membranas requiere una parada en la producción para su limpieza física y química (Cartajena *et al.*, 2013).

Otra de las opciones de combinación de MBR es su empleo con UV. Nguyen *et al.*, (2012), estudiaron la combinación de ambas técnicas para la eliminación de 22 compuestos orgánicos persistentes y su comparación empleando solo MBR. 13 de los compuestos analizados obtuvieron un resultado de eliminación inferior al 20% aplicando únicamente MBR, mientras que con el uso de ambas técnicas el porcentaje de remoción asciende a casi el 80% para los mismos compuestos. Para todas las sustancias, se obtuvo el 85% de eliminación.

La combinación de MBR con adsorción en carbón activo (GAC) también es una opción, mejorando así la eliminación de los compuestos hidrofílicos y persistentes, ya que usando

solo MBR no es suficiente. La adsorción de trazas de CEs disminuye debido a la competición con las partículas gruesas de materia orgánica, por lo que para una buena adsorción de trazas es importante que la alimentación al proceso de GAC tenga baja concentración de gruesos en materia orgánica; por lo tanto, el adecuado empleo de GAC es en el post-tratamiento alimentando la columna de GAC con el permeado obtenido tras el tratamiento en un MBR (Melin *et al.*, 2006). La aplicación de esta técnica fue investigada por Nguyen *et al.*, (2012), y llegaron a la conclusión que tras analizar 22 CEs, el 98% de estos se eliminaba utilizando ambas tecnologías.

6. ENFOQUE Y REGLAMENTACIÓN

El aumento en el desarrollo de las tecnologías de tratamiento ha supuesto un crecimiento económico, pero a la vez ha provocado la aparición de consecuencias negativas sobre el medio ambiente, por lo que los distintos Estados se han visto obligados a crear normativas que regulen y protejan los recursos naturales. Bien es sabido que cada país tiene sus propias leyes, independientemente de que pertenezcan a un tratado en el que varios países deban acatar una legislación común. Es por ello, que en este apartado se va a desarrollar la línea de actuación que siguen algunas de las grandes potencias mundiales, entre las cuales se han escogido ejemplos distintos en cuanto a sus características geográficas y poblacionales.

6.1 Unión Europea

La Unión Europea está constituida por un total de 28 estados miembros con una población que supera ligeramente los 500 millones de habitantes, y cuya densidad de población puede variar de entre los 466 habitantes/km² en los Países Bajos a los 16 habitantes/km² en Finlandia (bpb, 2011). Es un continente que alberga desde terrenos costeros hasta zonas montañosas que superan los 4.000 metros de altura, pasando por regiones predominantemente llanas. El agua potable se extrae principalmente de las aguas superficiales y subterráneas, y se estima un uso anual de agua dulce de alrededor de 250.000 millones m³ (Eurostat, 2017).

En 1975 se comenzó a legislar sobre el agua estableciendo unos estándares de calidad para ríos y lagos que se utilizaban como fuente de agua potable. A pesar de que en aquella

época la gran mayoría de los estados miembros ya tenían sus propias leyes, en las siguientes décadas se plantearon unos objetivos de calidad para agua potable, a la vez que se aprobaron diversas directivas para el tratamiento de aguas residuales urbanas, emisiones industriales y otros aspectos relacionados con el agua y el medioambiente. En 1995, con el motivo de establecer unas políticas restrictivas dirigidas a la preocupación sobre la baja calidad de las masas de agua, se aprobó en el año 2000 la Directiva Marco del Agua (DMA, 2000/60/EC), cuyo objetivo principal es evitar el deterioro a largo plazo de la calidad y cantidad de las masas de agua y devolverlas a su estado natural sin provocar un impacto significativo en las actividades humanas. Durante los años que esta directiva lleva implantada, los Estados miembros han realizado diversos estudios para conseguir los objetivos planteados. Algunos de ellos son estudios acerca de la incidencia de la actividad humana sobre las aguas, análisis económico de su uso, así como planes de gestión y programas de medidas según los resultados obtenidos en los estudios anteriores. Con todo ello, la DMA considera el agua como un elemento básico de los ecosistemas hídricos y una parte fundamental para el sostenimiento de una buena calidad ambiental (Barceló y López, 2008).

Los productos químicos que tienen la capacidad de bioacumularse y que son persistentes y tóxicos se definen como sustancias peligrosas prioritarias. Para estas sustancias, los estados miembros de la UE deben proponer medidas (de acuerdo a la DMA) que supongan una reducción progresiva de la contaminación hasta llegar al punto de eliminarlas del medio ambiente. En el caso de los pesticidas individuales, no se permite una concentración superior a 0,1 µg/L en las masas de agua y la suma de las concentraciones de todos los pesticidas debe ser inferior a 0,5 µg/L (Council of the European Union, 1998; European Commission, 2006). A pesar de ello, si existen valores de calidad más estrictos que estos, se aplicarán los de mayor restricción. Los permisos de uso de estos compuestos se conceden a cada país durante un periodo de 10 años; cumplida dicha concesión, se debe solicitar de nuevo y esperar a una evaluación por parte del organismo competente. El reglamento permite una regulación de carácter zonal de los pesticidas en función de si el estado se encuentra en el sur, en el centro o en el norte de Europa; si dicho reglamento es solicitado por más de un país en cada zona, se aplicará una evaluación conjunta a pesar de que cada país decidirá sobre su aplicación según sus propias condiciones ecológicas. La directiva 2009/128/EC establece un marco para el uso sostenible de pesticidas (European Commission, 2009b), el cual requiere que los estados miembros implementen estrategias

nacionales para su reducción y que promuevan una agricultura alternativa que sea menos dependiente de estas sustancias. Si se habla de fármacos, es la Agencia Europea de Medicinas (EMA) la que autoriza su uso, a la vez que necesitan de un proceso de registro, el cual incluye una evaluación exhaustiva acerca de los riesgos y beneficios que llevan consigo considerando aspectos ecológicos (Hart, 2005).

Aunque la Directiva Marco del Agua tenga como objetivo prevenir la exposición de los compuestos a la vida acuática, la mayoría del trabajo que llevan a cabo los estados miembros de la UE, se basa en la reducción de los límites de las emisiones en las descargas de los compuestos al medio acuático (Bieber *et al.*, 2018).

6.2 España

Dado que el objeto de este Máster se desarrolla en España, a continuación se comentan algunos de los diversos estudios que se han realizado en varios ríos de las cuencas españolas (Figura 11), y que están afectados por la presencia de CE, sobre todo las que vierten al mediterráneo, como son las del río Ebro, Ter y el Llobregat.

En la cuenca del río Ebro habitan aproximadamente unas 2,8 millones de personas, las cuales desarrollan una extensa actividad agrícola y ganadera, así como una cierta actividad industrial. Entre los contaminantes que encontramos en esta cuenca destacan los fármacos, que no son completamente eliminados por las EDARs, los plaguicidas procedentes de actividades agrícolas, los retardantes de llama polibromodifeniléteres y el hexabromociclododecano. Mediante el proyecto europeo AQUATERRA (2004 – 2009) que se ha realizado en esta cuenca, se ha hecho un seguimiento de unos 30 fármacos que representan alrededor de 3 toneladas al año de fármacos, los cuales llegan finalmente al río ya que se estima que la carga a la entrada de la EDAR es unas 5 veces más elevada. Además, si añadimos a la carga anual del río los distintos plaguicidas, puede haber cerca de 8 toneladas de contaminantes anuales (Gros *et al.*, 2007).

Como ya se ha comentado, uno de los efectos que provocan los DEs es la feminización de organismos, y fue la cuenca del río Llobregat la primera en la que se conoció la existencia en peces de estos fenómenos ocasionados por su presencia con actividad estrogénica (Solé *et al.*, 2000; Petrovic *et al.*, 2002). Kuster *et al.*, (2010) evidenciaron la presencia de la

mayoría de los contaminantes que se han comentado anteriormente como son las parafinas cloradas de cadena corta, drogas de abuso, fármacos, PCPs y plaguicidas polares.

En los estudios realizados en el río Ter se ha investigado la presencia de varios CE en muestras de aguas tomadas en diferentes zonas a lo largo del río y en dos de sus afluentes, así como en aguas residuales de entrada y salida de varias EDARs situadas en su cuenca. Las conclusiones obtenidas de esta investigación fueron que los compuestos alquilfenólicos y los alcohol etoxilados son ubicuos en las aguas residuales de las EDARs, y un porcentaje alto de estas sustancias se elimina mediante los procesos de tratamiento aplicados; además, se ha visto que el grado de contaminación no aumenta conforme a la proximidad de la desembocadura, por lo que los valores detectados de dichos contaminantes se atribuirían a las actividades que se llevan a cabo en cada sitio (Barceló y López, 2008).

En el caso de las cuencas del norte de la Península Ibérica, se han estudiado la presencia de contaminantes en varios ríos gallegos, en los cuales se detectaron gran cantidad de fármacos y pesticidas, probablemente debido a la presencia de actividades agrícolas en estas zonas (Salgado-Penital *et al.*, 2006; Rodil *et al.*, 2012). Según Hildebrandt *et al.*, (2008), los niveles de pesticidas encontrados en el río Miño eran muy bajos, mientras que los niveles hallados en las aguas subterráneas eran más elevados.

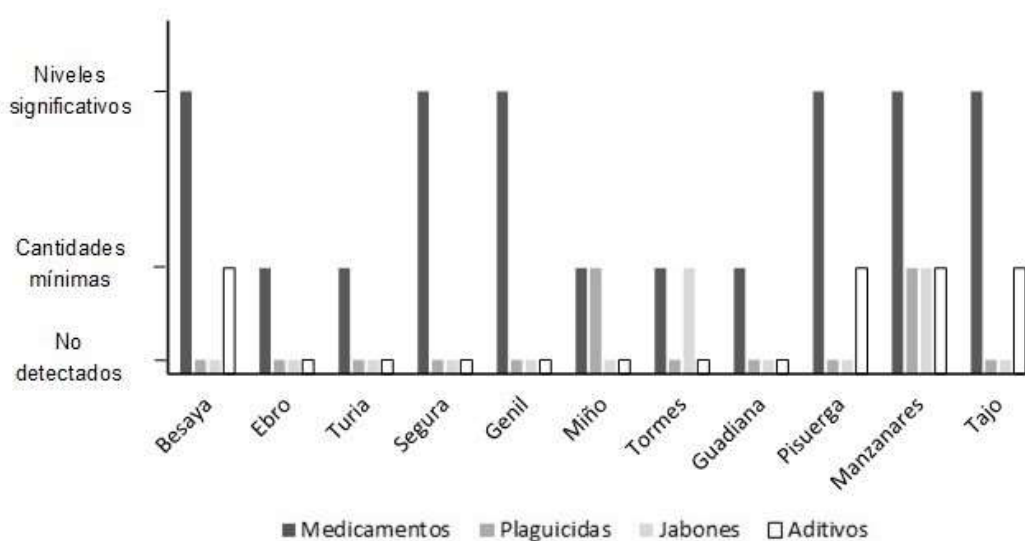


Figura 11: CE en España (Modificada de OCU, 2013).

En la isla de Gran Canaria se realizó una investigación (Montesdeoca-Esponda *et al.*, 2015) dentro del proyecto CONSOLIDER-TRAGUA, desarrollado entre los años 2009 y 2013, y que tuvo como objetivo determinar la presencia de CE's en las aguas subterráneas del acuífero del NE de la isla. Sobre este acuífero se sitúa el campo de golf de Bandama, el cual ha sido regado por las aguas depuradas de la EDAR de Las Palmas de Gran Canaria desde el año 1976. Después de obtener los resultados de los compuestos detectados (nicotina, paraxatina, cafeína, etc.), llegaron a la conclusión de la imposibilidad de establecer el origen de la contaminación, aunque se intuye que en el acuífero hay aguas procedentes de las actividades que se realizan en sus proximidades, como el riego del campo de golf, las fosas sépticas situadas a lo largo del barranco, las roturas en la red de saneamiento y los retornos de riego con aguas regeneradas en pequeñas explotaciones agrícolas de la zona.

En cuanto a la legislación empleada en España, al tratarse de un Estado miembro de la UE, el gobierno está obligado a aplicar la normativa europea que se ha comentado en el apartado 6.1. Además, a lo largo de los últimos treinta años se ha ido aprobando una serie de reales decretos que establecen normas y criterios aplicables tanto a la calidad como a los tratamientos de aguas y protección de estas contra la contaminación.

6.3 Alemania

La República Federal de Alemania es uno de los países más grandes de la UE, y como miembro suya, debe implementar la reglamentación y las directivas de la UE; a pesar de ello, su propia legislación puede ser más restrictiva que los requerimientos legales impuestos por la UE. Aproximadamente el 61% del agua potable del país germano se extrae del agua subterránea, mientras que el porcentaje restante proviene de distintas fuentes cuyo origen es el agua superficial, ya sean ríos, lagos, manantiales o recarga artificial (Statistisches Bundesamt, 2013). La política de aguas de Alemania se basa en la Ley de Recursos Hídricos (WHG), la cual se creó en 1960.

Para gestionar los CE's en el medio acuático, Alemania combina los estándares de calidad de agua exigibles basados en la toxicidad junto con niveles preventivos de salud basados en límites recomendados exigibles. La Ley Alemana de Aguas Superficiales propone una lista de 162 contaminantes específicos de cuenca (compuestos orgánicos e inorgánicos) y estándares de calidad. Estos contaminantes deben incluirse en los programas de

monitorización de la calidad del agua en el caso de que la aparición de dichos compuestos sea probable, y si las concentraciones ambientales superan el 50% del estándar de calidad del agua.

En relación a los tratamientos de eliminación, en el estado de Baden-Wuerttemberg, ubicado al suroeste del país germano, las investigaciones que se realizan en la actualidad se centran en la eliminación a través de la adsorción de los CEs en EDARs por medio de carbón activo en polvo. Utilizan esta técnica debido al uso que se hace de ella en el tratamiento de las aguas residuales que provienen de la industria textil. Para reducir la descarga de estos compuestos en el medio acuático, se está investigando el uso de la filtración por carbón activo y la ozonización como tratamientos avanzados. En el caso del estado de Renania del Norte-Westfalia, el cual se ubica en un área altamente industrializada y densamente poblada con una gran cantidad de pequeños ríos que reciben la descarga de las aguas residuales, se han investigado tanto las tecnologías mencionadas de carbón activo (Grünenbaum, 2011) y ozonización (Neumann *et al.*, 2011), como técnicas de membrana y POAs (Pinnekamp *et al.*, 2012).

La colaboración en las investigaciones y los estudios de viabilidad entre los estados federales podría aumentar la eficacia de los esfuerzos realizados, y por tanto, disminuir los costes para cada uno de los estados federales que forman Alemania.

6.4 Francia

En Francia se utilizan alrededor de 3000 medicamentos para uso humano y 300 para uso veterinario. En el año 2011, el gobierno de la República Francesa elaboró un Plan Nacional sobre residuos de medicamentos en las aguas (PNRM), en el que participaron los ministerios de sanidad y ecología junto con diversas instituciones, investigadores, profesionales de sanidad, asociaciones de usuarios y de defensa del medio ambiente y de las industrias. Dicho plan se realizó con el objetivo de unificar criterios y unificar una dinámica nacional sobre el tema en cuestión para así mejorar el conocimiento de la exposición y los efectos de fármacos sobre el medio ambiente y la salud humana. Asimismo, se buscaba promover distintas orientaciones en cuanto a la gestión para limitar y controlar los vertidos en el caso de haberse detectado riesgos tanto sanitarios como medioambientales.

Las acciones planteadas por este PNRM se llevaron a cabo a partir del año 2015 con el marco del nuevo plan sobre contaminantes en medios acuáticos, el cual se conoce como “microcontaminantes 2”. La integración de este nuevo plan responde a la necesidad de simplificación y mejora de la legibilidad de la acción llevada a cabo por el gobierno.

Las reflexiones y acciones a realizar sobre los riesgos ligados a los residuos de fármacos en el medio ambiente deberán tener en cuenta los trabajos que se han hecho en el marco de la legislación europea. (República Francesa, 2015).

6.5 Suiza

Geográficamente situada en el centro de Europa, Suiza presenta áreas predominantemente montañosas, como la región de los Alpes, pero también se pueden observar zonas llanas. El aporte de agua potable proviene mayoritariamente de manantiales y de acuíferos (40% cada una de las fuentes), y de las aguas superficiales (20%, principalmente lagos) (SVGW, 2014).

La primera ley de protección del agua se desarrolló en 1957, de la cual se hizo una revisión en 1991, y posteriormente la más reciente en el año 2016. Esta última es el resultado de diversos estudios que afirmaban del riesgo que podían provocar los CE sobre el medioambiente. Entre 2002 y 2007 se llevó a cabo un programa nacional de investigación acerca de los efectos que tenían las aguas cargadas en DEs sobre el medioambiente y la salud humana, evidenciando que las EDARs son la principal fuente para los CE en las aguas superficiales suizas (Althaus *et al.*, 2008). La preocupación global sobre la potencial afección negativa en las personas y la naturaleza provocó una respuesta por parte del gobierno en forma de legislación federal regulando las descargas de estas sustancias hacia los arroyos según la capacidad de las EDARs (Swiss Federal Council, 2017).

El hecho de que Suiza no pertenezca a la UE hace que no tenga que regirse por su legislación; a pesar de ello, en algunas regiones se complementan ambas legislaciones, la suiza y la europea.

El uso de tecnologías de tratamiento de aguas residuales se investigó con el objetivo de reducir la concentración de CE en focos puntuales como el agua residual; dos de estas técnicas conocidas como ozonización y carbón activo resultaron las más eficaces en cuanto a la eliminación de estos compuestos, con una reducción del 80%. Otras técnicas como los

POAs o las tecnologías de membrana también se tuvieron en cuenta aunque no se consideraron apropiadas en ese momento.

El éxito de la reducción en la descarga de los CE sobre el medioambiente se estima monitorizando los impactos que reciben los arroyos tras las medidas implementadas en la mitigación de dichos compuestos.

6.6 Estados Unidos (EE.UU.)

Se trata de un país que abarca una amplia extensión de territorio, lo cual indica una gran variedad en cuanto a su climatología, con zonas en las que hay largos periodos de sequía y otras regiones en las que predominan las inundaciones, así como tormentas tropicales. Debido a esta diversidad en el clima y por ende, al uso de las tierras, EE.UU. ha establecido una serie de leyes federales para la protección de los recursos hídricos y del agua potable, que deben aplicar todos los estados del país. Alrededor del 64% del agua potable proviene de las aguas superficiales, mientras que el 36% restante lo hace de las aguas subterráneas (USGS, 2017).

A principios de 1914, el gobierno estableció diversas normas que empezaron a relacionar la contaminación de los ríos con el impacto negativo que tenían sobre la salud humana, concretamente debido a los patógenos. En la segunda mitad del siglo XX, EE.UU. desarrolló una serie de leyes con el objetivo de proteger la salud humana regulando las descargas de los efluentes y controlando la calidad de las aguas que recibía el medio acuático. Esta legislación la administra la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (en inglés USEPA), la cual es responsable de plantear los criterios y reglamentos nacionales que a posteriori serán llevados a cabo por los Estados. (USEPA, 2016b).

La Administración de Alimentos y Drogas americana (en inglés FDA) solicita que todos los fármacos en EE.UU. se deben someter a unos exhaustivos test en animales seguidos de pruebas clínicas en humanos antes de ser aprobados para comercializarlos. Además, la FDA requiere de test ecotoxicológicos cuando se crea que una droga está presente en el agua y/o en el suelo en concentraciones de 1µg/L o 100 µg/L respectivamente (FDA, 1998; Snyder et al., 2003). Por su parte, los pesticidas están en parte regulados por la Ley Federal sobre Insecticidas, Fungicidas y Rodenticidas (en inglés FIFRA), la cual planea controlar su distribución, venta y uso (USEPA, 2016b) para proteger la salud humana y el

medioambiente. Todos los pesticidas en EE.UU. deben estar registrados por la USEPA, y su registro está determinado para un uso específico (USEPA, 2017b).

Uno de los programas de gestión de químicos más completos en EE.UU sobre regulación en la producción, uso y eliminación tanto de nuevas como de sustancias químicas existentes, es la Ley de Control de Sustancias Tóxicas (en inglés TSCA). Por medio de este programa, los fabricantes deben enviar a la USEPA una notificación previa a la producción de los químicos para ser producidos y/o importados.

Por su parte, La Ley de Agua Limpia, conocida como la *Clean Water Act* (CWA) es la norma predominante para las descargas de aguas residuales y juega un rol importante en la potencial mitigación de la carga de CE's hacia el medio acuático.

6.7 Australia

Territorialmente, Australia se compone del continente australiano junto con varias islas de menor tamaño, destacando entre ellas la isla de Tasmania. Su población se concentra principalmente en la costa, quedando el centro del país prácticamente desértico. Mayoritariamente, el agua potable se obtiene tanto de las aguas subterráneas como de las superficiales gracias a más de 80 plantas de tratamiento, aunque en algunas regiones se usa la desalinización como técnica para la obtención del agua potable (Australian Government, 2017).

En 1992 se creó lo que se conoce como Pautas Australianas de Calidad del Agua para Agua Dulce y Marina, y desde entonces está en continua renovación. Las pautas generales que sigue este programa tienen como objetivo proporcionar un amplio rango de herramientas sobre la dirección de la calidad ambiental del agua; dichas herramientas de medidas se deben ajustar a las condiciones de cada región dada la gran diferencia climatológica que existe en todo el país. Respecto a la protección sobre la salud humana, en la actualidad existen la Directiva Australiana sobre Agua Potable (en inglés ADWG) que define diversas medidas con respecto a los CE's y los patógenos (NHMRC, NRMCC, 2016).

El objetivo principal que siguen las directrices del marco sobre aguas potables es el de proteger los riesgos que suponen los patógenos contra la salud humana y medioambiental.

Los grupos de CE's como subproductos de desinfección (DBP), pesticidas, fármacos y DE's están considerados en las pautas generales de dicho marco. Se aconseja la implementación de medidas para reducir las concentraciones de DBP en el agua potable; a pesar de ello, estas medidas no implicarían una reducción de la eficiencia en la desinfección. Para el caso de los pesticidas, se establece una definición y monitorización de las concentraciones admisibles basadas en unos valores de consumo diario aceptable (ADI). Los valores de referencia para productos farmacéuticos y DE's en aguas reutilizadas se establecen en las directrices nacionales australianas para este tipo de aguas (NWQMS Phase 2, 2008).

Por otro lado, las normas que siguen los fármacos para su uso en la veterinaria indican que deben evaluarse usando el concepto ADI, mientras que las normas para su uso en humanos tienen en cuenta las dosis terapéuticas. El valor más bajo de dicha dosis en un fármaco se divide entre un factor de seguridad comprendido entre 1000 y 10000. Con esta medida se espera obtener un grado de seguridad suficiente como para poder evitar los efectos adversos que puedan generar tanto los compuestos farmacéuticos como sus metabolitos.

Los productos químicos que se producen en Australia o que son importados deben registrarse bajo el Sistema Nacional de Notificación y Evaluación de Sustancias Químicas Industriales (NICNAS). El procedimiento de este registro incluye una evaluación del riesgo tanto cualitativa como cuantitativa con el objetivo de proteger la salud humana y medioambiental. Las cantidades de productos químicos producidos e importados cada año deben estar registradas.

Para alcanzar un nivel adecuado en la protección de la salud humana y del medio ambiente, y por tanto, mejorar así la calidad de vida del medio biótico, Australia establece una línea de actuación en la que se combinan distintas acciones como la evaluación, la dirección y la monitorización del riesgo.

Tabla 4: Resumen de los criterios clave sobre las regulaciones internacionales que consideran los CEs (Bieber *et al.*, 2018).

PAÍS/CONTINENTE	REGLAMENTACIÓN	APLICABILIDAD	OBJETIVO PRIORITARIO: SALUD	ELEMENTOS BASADOS EN LA TOXICIDAD	ELEMENTOS QUE EVITAN EMISIONES
Estados Unidos de América	Ley de Agua Limpia	Sí	Vida acuática	Sí	No
Estados Unidos de América	Ley de Agua Potable	Sí	Salud humana	Sí	No
Unión Europea	Directiva Marco del Agua	Sí	Salud medioambiental	Sí	Sí
Unión Europea	Directiva de Agua Potable	Sí	Salud humana	Sí	Sí
Suiza	Ley de Protección de Aguas	Sí	Salud medioambiental	No	Sí
Suiza	Ley de Agua Potable	Sí	Salud humana	No	Sí
Australia	Pautas Australianas de Calidad del Agua para Agua Dulce y Marina	No	Salud medioambiental	Sí	No
Australia	Pautas sobre Agua Potable	No	Salud humana	Sí	No
Australia	Pautas sobre Agua Reutilizada	No	Salud humana	Sí	No

La gran cantidad de microcontaminantes orgánicos que se liberan al medio ambiente debido a las actividades diarias del ser humano han llevado a numerosos países a renovar y actualizar la legislación sobre la presencia de contaminantes orgánicos en el agua. La persistencia de estos contaminantes en entornos acuáticos interfiere en procesos naturales y, por tanto, es necesaria una monitorización continua de los mismos. Sin embargo, la determinación precisa de contaminantes orgánicos a niveles traza (a niveles de ng/L de agua), utilizando métodos de extracción que sean respetuosos con el laboratorio y con el medio ambiente, lo cual es todavía un reto analítico.

7. CONCLUSIONES

Del trabajo realizado se puede concluir:

- Los contaminantes emergentes suponen una preocupación mundial debido al amplio uso que se hace de ellos.
- Estos contaminantes se detectan por el desarrollo tecnológico de las técnicas de eliminación, las cuales se han vuelto más sensibles.
- Algunos CEs actúan como DEs, los cuales son capaces de alterar tanto el sistema hormonal de los seres humanos como el de los animales, y generar su disfunción,

causando enfermedades reproductivas, trastornos de la función reproductora masculina o trastornos metabólicos entre otros.

- Existen diversas técnicas de remoción de contaminantes: físico-químicas, biológicas, de membrana y combinadas. Sin embargo, algunas tienen las desventajas del coste o de la eficacia del proceso mismo.
- Dentro de todas las tecnologías comentadas en este trabajo, aquella que tiene una mejor relación coste – eficacia sería la combinación entre POAs (ozonización por ejemplo) y otro tratamiento, ya sea biológico o adsorción.
- El hecho de tratar agua contaminada y verterla a las aguas superficiales tras el proceso de eliminación, ha obligado a los gobiernos de los países a elaborar una serie de leyes que regule esta actividad.
- Todos los países que se han comentado tienen normativas para proteger tanto a la salud humana como a la de los ecosistemas. A pesar de ello, todavía no existe una legislación específica que regule todos los CE.

8. CONCLUSIONS

In this report we can conclude:

- Emerging pollutants means a global concern due to their widespread use.
- These pollutants are detected because of the technological development of the removal techniques which are more sensitives.
- Some emerging pollutants behave as endocrine disruptors, which are able to modify the human beings and animal's hormonal system, and produce its dysfunction, causing reproductive diseases, disorders of male reproductive function or metabolic disorders.
- There are several removal techniques of pollutants: physicochemicals, biologicals, membrane and combined. However, some of them have disadvantages like the cost or the efficiency in the process.
- From all the technologies explained in this report, the one which has a better cost – efficiency ratio would be the combination between oxidation advanced processes (ozonation for example) and another treatment, like biological or adsorption.

- Treating polluted water and discharging it into the surface waters after the removal process has caused the governments to make several laws in order to regulate this activity.
- Every country that has been mentioned in this report has regulations to protect both human and ecosystems health.

9. BIBLIOGRAFÍA

- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., & Meyer, M. (2002). Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of environmental engineering*, 128(3), 253-260.
- Althaus, F. R., Hungerbühler, K., Jobling, S., Ruegg, U., Soto, A., & Studer, C. (2008). Endocrine Disruptors: Relevance to Humans, Animals and Ecosystems: Research Highlights from the National Research Programme NRP50. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 62(5), 316-317.
- Andreozzi, R., Raffaele, M., & Nicklas, P. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50(10), 1319-1330.
- Australian Government, 2017. Bureau of Meteorology. National performance report 2014 – 2015: urban water utilities.
- Bai, Y., Lin, D., Wu, F., Wang, Z., & Xing, B. (2010). Adsorption of Triton X-series surfactants and its role in stabilizing multi-walled carbon nanotube suspensions. *Chemosphere*, 79(4), 362-367.
- Barceló, D., & López, M. J. (2008). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Jornadas de presentación de resultados: el estado ecológico de las masas de agua. Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas, Sevilla*.
- Behera, S. K., Oh, S. Y., & Park, H. S. (2010). Sorption of triclosan onto activated carbon, kaolinite and montmorillonite: effects of pH, ionic strength, and humic acid. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 684-691.
- Beltrán, F. J., González, M., & González, J. F. (1997). Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. *Water Research*, 31(10), 2405-2414.

- Bieber, S., Snyder, S. A., Dagnino, S., Rauch-Williams, T., & Drewes, J. E. (2018). Management strategies for trace organic chemicals in water—A review of international approaches. *Chemosphere*, 195, 410-426.
- Bodzek, M., & Dudziak, M. (2006). Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes. *Desalination*, 198(1-3), 24-32.
- Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., & Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239(1-3), 229-246.
- bpb, 2011. Numbers and Facts on the European Union. The Federal Agency for Civic Education, Germany.
- Cartagena, C. J. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos. *Revista Lasallista de investigación*, 8(2), 143-153.
- Cartagena, P., El Kaddouri, M., Cases, V., Trapote, A., & Prats, D. (2013). Reduction of emerging micropollutants, organic matter, nutrients and salinity from real wastewater by combined MBR–NF/RO treatment. *Separation and Purification Technology*, 110, 132-143.
- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., & Kroiss, H. (2005). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water research*, 39(19), 4797-4807.
- COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Methods for determination of ecotoxicity; Annex V, C.20, Daphnia magna reproduction test. EEC Directive 92/69/EEC. 1992.
- Danckwerts, P.V. Gas Liquid Reactions, (1970) McGrawHill, New York, p. 113.
- Daughton, C. G., & Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environmental health perspectives*, 107(suppl 6), 907-938.
- Estevinho, B. N., Martins, I., Ratola, N., Alves, A., & Santos, L. (2007). Removal of 2, 4-dichlorophenol and pentachlorophenol from waters by sorption using coal fly ash from a Portuguese thermal power plant. *Journal of hazardous materials*, 143(1-2), 535-540.
- Eurostat, 2017. Eurostat - European Statistics

- FDA, U. (1998). Guidance for Industry-Environmental Assessment of Human Drug and Biologics Applications (US FDA, CDER, CBER).
- Fernández-Alba, A. R. (2006). *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. CEIM; Dirección General de Universidades e Investigación.
- García-Gómez, C., Gortáres-Moroyoqui, P., & Droguí, P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Química Viva*, 10(2), 96-105.
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2013). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción+ limpia*, 7(2).
- Glaze, W. H., Kang, J. W., & Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.
- Godfrey, E., Woessner, W. W., & Benotti, M. J. (2007). Pharmaceuticals in on-site sewage effluent and ground water, western Montana. *Groundwater*, 45(3), 263-271.
- González, C. (2013). Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante Procesos de Oxidación Avanzados.
- Grünenbaum, T. (2011). Untersuchungs- und Entwicklungsvorhaben im Bereich Abwasser zum Themenschwerpunkt Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren TP6, Phase 1. Abschlussbericht, gerichtet an MUNLV NRW, Essen, in German.
- Hart, D. (2005). Die Nutzen/Risiko-Abwägung im Arzneimittelrecht. *Bundesgesundheitsblatt Gesundheitsforsch. Gesundheitsschutz*, 48(2), 204-214.
- Hildebrandt, A., Guillamón, M., Lacorte, S., Tauler, R., & Barceló, D. (2008). Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water research*, 42(13), 3315-3326.
- Homem, V., & Santos, L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *Journal of environmental management*, 92(10), 2304-2347.
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., & Ventura, F. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Waterresearch*, 45(3), 1432-1442.
- Kimura, K., Toshima, S., Amy, G., & Watanabe, Y. (2004). Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes. *Journal of membrane science*, 245(1-2), 71-78.

- Kitamura, S., Suzuki, T., Sanoh, S., Kohta, R., Jinno, N., Sugihara, K., Yoshihara, S., Fujimoto, N., Watanabe, H., & Ohta, S. (2005). Comparative study of the endocrine-disrupting activity of bisphenol A and 19 related compounds. *Toxicological Sciences*, 84(2), 249-259.
- Kümmerer, K. (2011). Emerging contaminants.
- Kuster, M., De la Cal, A., Eljarrat, E., De Alda, M. L., & Barceló, D. (2010). Evaluation of two aquatic passive sampling configurations for their suitability in the analysis of estrogens in water. *Talanta*, 83(2), 493-499.
- La Farre, M., Pérez, S., Kantiani, L., & Barceló, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(11), 991-1007.
- Lau, T. K., Chu, W., & Graham, N. (2007). Reaction pathways and kinetics of butylated hydroxyanisole with UV, ozonation, and UV/O₃ processes. *Water research*, 41(4), 765-774.
- Martínez López, E. (2016). Situación actual de los contaminantes emergentes en las aguas residuales: efectos ambientales y para la salud pública. *Grupo de Investigación Toxicología. Universidad de Murcia*.
- Meironyté, D., Noren, K., & Bergman, A. (1999). Analysis of polybrominated diphenyl ethers in Swedish human milk. A time-related trend study, 1972-1997. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*, 58(6), 329-341.
- Melin, T., Jefferson, B., Bixio, D., Thoeye, C., De Wilde, W., De Koning, J., van der Graaf, J., & Wintgens, T. (2006). Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. *Desalination*, 187(1-3), 271-282.
- Montesdeoca-Esponda, S., Estévez, E., Cabrera, M. C., Sosa-Ferrera, Z., & Santana-Rodríguez, J. J. (2015). Determinación de contaminantes emergentes en aguas subterráneas del Noreste de Gran Canaria.
- Neumann, K.D., Merkel, W., & Schmidt, T.C. (2011). Schlussbericht zum Forschungsvorhaben Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon (Kurzfassung) Phase 1. Abschlussbericht, gerichtet an MUNLV NRW, Mülheim, in German.
- Nguyen, L. N., Hai, F. I., Kang, J., Price, W. E., & Nghiem, L. D. (2012). Removal of trace organic contaminants by a membrane bioreactor–granular activated carbon (MBR–GAC) system. *Bioresource technology*, 113, 169-173.

- NHMRC, NRMCC, 2016. Australian Drinking Water Guidelines Paper 6, National Water Quality Management Strategy, Version 3.3, Updated November 2016. National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council, Commonwealth of Australia, Canberra.
- Nitschke, L., Wilk, A., Schüssler, W., Metzner, G., & Lind, G. (1999). Biodegradation in laboratory activated sludge plants and aquatic toxicity of herbicides. *Chemosphere*, 39(13), 2313-2323.
- NWQMS Phase 2, 2008. National Water Quality Management Strategy (NWQMS). Australian Guidelines for Water Recycling: Managing Health and Environmental Risks (Phase 2). Argumentation of Drinking Water Supplies. Canberra.
- OCU-Compra Maestra nº 380 (2013).
- Olaleye, M. T., & Rocha, B. J. (2008). Acetaminophen-induced liver damage in mice: effects of some medicinal plants on the oxidative defense system. *Experimental and Toxicologic Pathology*, 59(5), 319-327.
- Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the total environment*, 409(20), 4141-4166.
- Parsons, S. (Ed.). (2004). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA publishing.
- Patiño, Y., Díaz, E., & García, S. O. (2014). Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(2), 1-20.
- Peng, H., Pan, B., Wu, M., Liu, R., Zhang, D., Wu, D., & Xing, B. (2012). Adsorption of ofloxacin on carbon nanotubes: solubility, pH and cosolvent effects. *Journal of hazardous materials*, 211, 342-348.
- Petrovic, M., Eljarrat, E., de Alda, M. J. L., & Barceló, D. (2002). Recent advances in the mass spectrometric analysis related to endocrine disrupting compounds in aquatic environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 974(1-2), 23-51.
- Petrović, M., Gonzalez, S., & Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), 685-696.
- Pinnekamp, J., Wessling, M., Herr, J., & Panglisch, S. (2012). Ertüchtigung kommunaler Kläranlagendurch den Einsatz der Membrantechnik [Upgrading of waste water treatment plants by the use of membrane technology].

- Prados Joya, G. (2010). Tratamiento de aguas para la eliminación de antibióticos-nitroimidazoles-mediante adsorción sobre carbón activado y tecnologías avanzadas de oxidación.
- Putra, E. K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Waterresearch*, 43(9), 2419-2430.
- Ratola, N., Cincinelli, A., Alves, A., & Katsoyiannis, A. (2012). Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. *Journal of Hazardous Materials*, 239, 1-18.
- República Francesa, 2015. Ministerio de ecología, desarrollo sostenible y energía y Ministerio de asuntos sociales, salud y derecho de las mujeres. Marco del Plan Nacional sobre los Residuos de Medicamentos en las aguas, 2011-2015.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), 1268-1287.
- Rodríguez, J., Casas, J., Mohedano, A., Zazo, J., Pliego, G., & Blasco, S. (2010). Aplicación del proceso fenton a la depuración de efluentes industriales y contaminantes emergentes. *Tecnologías de tratamiento de aguas para su reutilización–Programa Consolider Tragua*, 5-20.
- Rodríguez Morales, I., Valdés, Y. C., & Proveyer Derich, S. (2004). Citostáticos: medicamentos riesgosos. *Revista Cubana de Medicina*, 43(2-3), 0-0.
- Rubio Clemente, A., Chica Arrieta, E. L., & Peñuela Mesa, G. A. (2013). Procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes. *Ambiente & Água An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 8(3).
- Servos, M. R., Bennie, D. T., Burnison, B. K., Jurkovic, A., McInnis, R., Neheli, T., Schnell, A., Seto, P., Smyth, S.A., & Ternes, T. A. (2005). Distribution of estrogens, 17 β -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 336(1-3), 155-170.
- Sipma, J., Osuna, B., Collado, N., Monclús, H., Ferrero, G., Comas, J., & Rodriguez-Roda, I. (2010). Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. *Desalination*, 250(2), 653-659.

- Snyder, S. A., Westerhoff, P., Yoon, Y., & Sedlak, D. L. (2003). Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry. *Environmental engineering science*, 20(5), 449-469.
- Solé, M., Porte, C., Barcelo, D., & Albaiges, J. (2000). Bivalves residue analysis for the assessment of coastal pollution in the Ebro Delta (NW Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin*, 40(9), 746-753.
- Statistisches Bundesamt, 2013. Umwelt - Öffentliche Wasserversorgung und öffentliche Abwasserentsorgung - Öffentliche Wasserversorgung -, Fachserie 19 Reihe 2.1.1. Fachserie 19 Reihe 2.1.1. Statistisches Bundesamt, Wiesbaden.
- Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., & Hart, A. (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment*, 416, 1-21.
- SVGW, 2014. Drinking Water. Schweizerischer Verein des Gas- und Wasserfaches SVGW.
- Swiss Federal Council, 2017. Gewässerschutzverordnung (GSchV) Vom 28. Oktober 1998 (Stand Am 1. Mai 2017).
- Tadkaew, N., Hai, F. I., McDonald, J. A., Khan, S. J., & Nghiem, L. D. (2011). Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties. *Water research*, 45(8), 2439-2451.
- Tejada, C., Quiñonez, E., & Peña, M. (2014). Contaminantes Emergentes en Aguas: Metabolitos de Fármacos. Una Revisión. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 10(1), 80-101.
- USEPA, 2016b. Federal Insecticide, Fungicide and Rodenticide Act.
- USEPA, 2017b. Pesticide Labels.
- USGS, 2017. Public supply Water Use.
- Van Stempvoort, D. R., Roy, J. W., Brown, S. J., & Bickerton, G. (2011). Artificial sweeteners as potential tracers in groundwater in urban environments. *Journal of Hydrology*, 401(1-2), 126-133.
- Varo Galvañ, P.J., López Ortiz, C.M., Cases López, V.P., & Ramírez Caballero, M.L. (2016). Presencia de contaminantes emergentes en aguas naturales. *Conselleria agricultura 10-16I. Instituto Universitario del Agua y de las Ciencias Ambientales y Universidad de Alicante*.

- Vieno, N., Tuhkanen, T., & Kronberg, L. (2006). Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation. *Environmental Technology*, 27(2), 183-192.
- Von Gunten, U. (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water research*, 37(7), 1443-1467.
- WHO. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Geneva: World Health Organization. (1990).
- Ying, G. G., Kookana, R. S., & Waite, T. D. (2004). Endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs). *Reclaimed Water in Australia*.
- Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S. A., & Wert, E. C. (2006). Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. *Journal of Membrane Science*, 270(1-2), 88-100.